Untersuchungen in der Chinoxalingruppe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Annelise Wolter

aus Straßburg im Elsaß

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1938

Tag der Promotion: 18. Oktober 1938

1938

Druck: Triltsch & Huther, Berlin O 17

N 70

Referenten: Prof. Dr. H. Ohle

Prof. Dr. H. Leuchs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543927_0115

THEORETISCHER TEIL.

Zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiet des anoxybiontischen Zuckerabbaus, worunter man die alkoholische Gärung und die Glykolyse versteht, haben ergeben, daß die diesen Prozessen zu Grunde liegenden Hexosen (z. B. Glucose und Fructose als die wichtigsten) in Triosen zerfallen, die im Falle der alkoholischen Gärung Äthylalkohol und CO_2 liefern und dabei verschiedene Zwischenglieder durchlaufen. Die Kenntnis dieser verwickelten Vorgänge wird erschwert durch den raschen Ablauf der Zwischenreaktionen. Sie setzte ein bei dem Auftreten von Glycerinaldehyd bzw. Dioxyaceton und Methylglyoxal. Letzteres konnte von Neuberg und Kobel[1]) quantitativ abgefangen werden und bildete die Grundlage der von Neuberg aufgestellten Gärungstheorie[2]). Diese Theorie ist heute überholt. An ihre Stelle trat 1933 die Gärungstheorie von Meyerhof[3]), für die Embden[4]) und Nilsson[5]) wertvolle Vorarbeiten leisteten. Die Aufstellung dieser Theorien wäre aber nicht möglich gewesen ohne die grundlegenden Arbeiten von Harden und Young[6]). Es steht fest, daß freie Glucose und Fructose, bevor sie zur Spaltung in Triosen geeignet sind, eine Umwandlung erleiden, indem sie im Organismus mit Phosphorsäure verestert werden. Dasjenige Umwandlungsprodukt, das den Zerfall in Triosen liefert, wird als „gärfähige Form" des Zuckers bezeichnet. Diese Form stellt nach der Auffassung verschiedener Autoren entweder einen Monophosphorsäureester oder einen Diphosphorsäureester dar. Harden und Young gelang es, einen Hexosediphosphorsäureester zu isolieren, der als Glucofuranose-1,6-diphosphorsäure aufgeklärt wurde. Sie vermuteten, daß sich bei der Gärung zunächst ein Monophosphat bildet, von dem zwei Moleküle zerfallen. Das eine soll CO_2, C_2H_5OH und H_3PO_4 liefern, das andere soll diese H_3PO_4 binden unter Bildung von Hexose-1,6-diphosphorsäure. Diese soll in Glucose und H_3PO_4 gespalten werden, und dann die Reaktion von neuem beginnen. Aus dem Harden-Young-Ester ließ sich durch Säurehydrolyse ein Monophosphorsäurederivat, der Neuberg-Ester[7]), Fructose-6-phosphorsäure gewinnen. Neben dem Diphosphorsäureester von Harden und Young konnte Robison[8]) noch einen Monophosphorsäureester nachweisen, der als Glucose-6-phosphorsäure erkannt wurde. Die bekanntesten Theorien über den Übergang dieser Ester ineinander und ihren endgültigen Zerfall sind die von Neuberg[2]), Euler und Myrbäck[9]), Meyerhof[3]) und Ohle[10]).

Da sich die Zerfallsreaktionen nur durch das Auftreten ihrer Endprodukte zu erkennen geben, das Vorhandensein von bisher nicht gefaßten Zwischenprodukten sich aber aus der Natur des Ausgangsmaterials und des entstandenen Stoffes schließen läßt, ist es schwer, ein möglichst naturgetreues Schema für den Gärungsverlauf zu geben. Da über die Natur der Enzyme, die ja zweifellos die Ursache der raschen Umwandlung der Zwischenprodukte sind, noch sehr wenig bekannt ist, man andrerseits annehmen muß, daß ihre Wirkungsweise, — so kompliziert sie auch immer sein mag, — schließlich doch auf chemische Vorgänge zurückzuführen ist, so war neben der biologischen Erforschung ebenso wichtig die chemische Beleuchtung des Problems. Die Aufgabe war, außer den freiwillig auftretenden Endprodukten der Gärung, deren Zwischenprodukte anzureichern und zu identifizieren, bzw. den Zerfall so zu leiten, daß in übersichtlicher Reaktionsfolge bekannte Zwischenglieder isoliert werden konnten. Ersteres war das Ziel der Biochemie. Sie machte wesentliche Fortschritte, indem sie durch absichtliche Störung gewisser Fermentsysteme eine weitere Reaktion der Zwischenprodukte untereinander verhinderte und deren Abfangen ermöglichte. Dagegen bestand die chemische Aufklärungsmethode in einem schrittweisen Abbau der Zuckerkette. Die bekanntesten chemischen Abbauverfahren sollen hier kurz genannt werden:

Wohl[11]) gelangte über das Oxim der Zucker zum Nitril und durch Einwirkung von Alkalien oder ammoniakalischem Silberoxyd zu Blausäure und einer Pentose.

Desgleichen erhielt Ruff[12]) einen Zucker der C_5-Reihe neben CO_2 durch Oxydation des Zuckers zur entsprechenden Säure mit H_2O_2 und Ferriacetat.

Eine Abtrennung des C_1-Atoms gelang auch Weermann[13]) mit Hypochlorit und Lauge, wobei Isocyanat und die Pentose entstand.

Weniger übersichtlich ist die Spaltung der Zucker mit Alkalien in Formaldehyd und Pentosen, weil komplizierte Reaktionen nebenherlaufen.

Diese Methoden greifen sämtlich die Aldehydgruppe an. Mit ihrer Hilfe lassen sich Zucker, jeweils durch Abtrennung eines C-Atoms, Schritt für Schritt abbauen.

Die Spaltung in C_3-Ketten ist zum ersten Mal von Fischler[14]) an Glucose und Fructose nachgewiesen worden. Allerdings verliefen seine Versuche nicht quantitativ.

Nach dem von Ohle[10]) aufgestellten Gärungsschema entsteht aus der Glucose zunächst der Robison-Ester, der dann auf Grund der Phosphorsäurewirkung in die Aldehydform übergeht, ein 1,2-Enol bildet, das weiter zum Harden-Ester phosphoryliert werden kann. Dieser soll dann unter Bildung der

5-Keto-1,6-diphosphorsäure am C_5-Atom dehydriert werden. Eine Stütze, jedoch keinen Beweis dieser Auffassung bildet die Synthese der 5-Ketofructose durch Micheel und Horn[15]), die auch ihre Vergärbarkeit durch Hefe feststellten. Aus diesem instabilen Zwischenprodukt soll sich, da pyroide und furoide Lactolformen unmöglich sind, eine äthylenoxydische Form bilden, die infolge ihrer Instabilität in Dioxyacetonphosphorsäure und Oxymethylglyoxalphosphorsäure aufspaltet. Die aus letzterer hervorgehende Glycerinaldehydphosphorsäure könnte ebenso wie die Dioxyacetonphosphorsäure bei der Abspaltung der Phosphorsäure in Methylglyoxal übergehen. Die Theorie wird zum Schluß vorliegender Arbeit noch eingehender besprochen werden.

Die Versuche, die zur Aufstellung dieser Theorie geführt hatten, wurden von Ohle und Neuscheller[16]) begonnen. Sie benutzten zur Spaltung von Zuckern $KMnO_4$ in wässriger Lösung.

Da nun freie Glucose von $KMnO_4$ zu Gluconsäure oxydiert wird, die nicht vergärbar ist, außerdem die Analogie zum biologischen Substrat gewahrt werden sollte, wurde die freie Aldehydgruppe durch den Acetonrest verschlossen. Aber die Spaltung in C_3-Ketten blieb aus, wie der Abbau der Monoacetonglucose zu Monoacetonxyluronsäure zeigte[17]).

Selbst wenn man das Glucosederivat so umformte, daß es nur in 3 eine OH-Gruppe trug, also hier durchoxydiert werden konnte, so ließen sich doch keine Spaltstücke der C_3-Reihe gewinnen. Ohle und Vogl[18]) konnten bei der Diacetonglucose und der Diacetonfructose keines der erwarteten Spaltstücke isolieren, vielmehr ging sofort das ganze Molekül zu Bruch.

Die Verwendung von Fructosederivaten wurde gerechtfertigt durch die Resultate, die bei geschützten Glucosederivaten erzielt wurden. Glucosidifizierung führte zu einer Oxydation am C-Atom 6. Es wurde daher angenommen, daß dem eigentlichen Zuckerzerfall eine Umwandlung der Glucose in Fructose vorausgehe.

Aber auch die β-Diacetonfructose war noch nicht das geeignete Ausgangsmaterial. Die primäre Carbinolgruppe am C_1-Atom wurde zwar erwartungsgemäß oxydiert, aber eine Aufspaltung des Moleküls fand nicht statt. Es resultierte nur die entsprechende Säure, die für die Gärung keine Bedeutung hat.[19]) Verestert man jedoch die freie OH-Gruppe mit Schwefelsäure, so kommt man zu wesentlich besseren Bedingungen. Das Kaliumsalz der β-Diacetonfructoseschwefelsäure wurde der Oxydation mit $KMnO_4$ unterworfen, wobei der Acetonrest in 4,5 abgespalten und das Trikaliumsalz der β-Monoaceton-1-furtondisäure-1-schwefelsäure[20]) erhalten wurde. Dieses Salz zerfiel bei der Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren in

Methylglyoxal, Glykolsäure, H_2SO_4 und CO_2. Die Muttersubstanz wurde als Dioxyacetonylmalonsäure aufgefaßt, entstanden durch eine Art Saccharinsäureumlagerung. Das Methylglyoxal konnte in einer Ausbeute von 75%—80% als Bissemicarbazon gefaßt werden. Nach anfänglichen Mißerfolgen gelang auch die Glykolsäurebestimmung. Die CO_2-Ausbeute war quantitativ. Mit diesen Ergebnissen glaubten Ohle und Neuscheller die Parallele zu dem Neubergschen Gärungsschema gefunden zu haben. Formal war dies nun zwar der Fall, denn es traten ja gemäß der Neubergschen 2. Gleichung Spaltstücke der C_3-Kette, C_2-Kette und CO_2 auf.

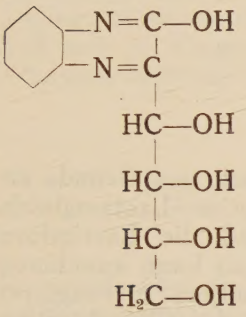
Jedoch hat die nähere Untersuchung der Furtonsäurederivate, die von Ohle und Senger[21]) ausgeführt wurde, überraschende Ergebnisse gezeitigt. Nicht die Dioxyacetonylmalonsäure, sondern die Dioxyacetessigsäure bildet die Grundsubstanz der Furtonsäuren, eine Saccharinsäureumlagerung hatte nicht stattgefunden, sondern das Molekül spaltete in 4,5 auf. Der Zerfall in Methylglyoxal ging über einen Körper der C_4-Reihe, was nicht mehr dem Verlauf der Gärung entsprach.

Trat an Stelle der Schwefelsäure Phosphorsäure[22]) in das Molekül ein, so zeigte sich ein ganz ähnlicher Zerfall. Die Monoacetonfurtonsäure spaltete in Aceton, Phosphorsäure, CO_2, Methylglyoxal und Glykolsäure. Allerdings waren die Ausbeuten an Methylglyoxal unbefriedigend.

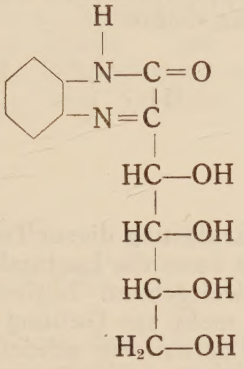
Auch die COOH-Gruppe anstelle der CH_2OPO_3H-Gruppe wirkte in dem Sinne, daß eine Aufspaltung des Moleküls in Glycerinaldehyd bzw. Methylglyoxal und CO_2 neben andern nicht untersuchten Produkten entstand.

Die hier besprochenen Arbeiten sind, wie schon erwähnt[21]), nicht geeignet, ein Analogon auf rein chemischem Wege für den biologischen Zuckerzerfall zu liefern, dagegen ließen sich andere charakteristische und wohl definierte Derivate der Zucker auffinden, die sich ebenfalls von Fructoseabkömmlingen mit geschütztem reduzierendem System ableiten. Sie eigneten sich weit besser zur Spaltung in C_3-Ketten. Es handelte sich um Verbindungen des o-Phenylendiamins mit Fructoseabkömmlingen. Erstmalig hat Ohle[23]) Glucosonsäuremethylester mit o-Phenylendiamin umgesetzt und das entstehende Oxychinoxalinderivat mit Phenylhydrazin gespalten. Diese Versuche wurden von Ohle und Gross[24]) fortgesetzt und auf Gulosonsäuremethylester übertragen. Die Oxychinoxalinderivate, die in guter Ausbeute erhalten wurden, reduzierten Fehlingsche Lösung. Vermutlich fand dabei eine Aufspaltung der Zuckerkette zwischen C_3 und C_4 statt unter Bildung des Aldehyds in 3. Wurde mit Phenylhydrazin anstelle von Fehlingscher Lösung gespalten, so ließ sich der Aldehyd als Phenylhydrazon abfangen.

Um das Verhalten der Oxychinoxalinderivate kennenzulernen, wurden einige präparative Arbeiten ausgeführt. Theoretisch können diese Verbindungen in zwei tautomeren Formen auftreten, in der Lactimform und in der Lactamform:



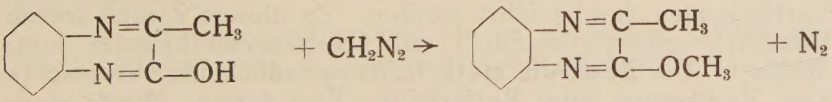
Lactimform



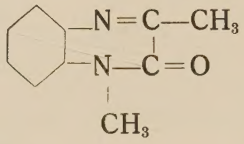
Lactamform

Es handelte sich darum, zu untersuchen, wann die Lactimform bzw. die Lactamform auftrat, diese Formen, wenn möglich zu isolieren und ineinander überzuführen. Ohle und Gross[24]) hatten damit begonnen, Diazomethan auf 3(d-Arabo-tetroxybutyl)-2-oxychinoxalin und auf 2-Oxychinoxalin-3-carbonsäureester einwirken zu lassen und hatten festgestellt, daß die Einwirkung des Alkylierungsmittels sehr langsam erfolgte. Sie nahmen an, daß die Lactamform dieses Verhalten bedinge. Da es sich bei dem freien 3(d-Arabo-tetroxybutyl)-2-oxychinoxalin um eine Aufschlämmung in Äther handelte, ist vielleicht anzunehmen, daß das Diazomethan keine Angriffsmöglichkeit hatte. Das entsprechende Acetylderivat war in Chloroform löslich und reagierte mit Diazomethan, wenn auch langsam. Jedenfalls war das Endprodukt ein reines Methoxylderivat, denn es wurde die berechnete Menge, eine Methoxylgruppe, gefunden.

Ich habe die Arbeiten von Ohle und Gross fortgesetzt und zunächst das Verhalten von 2-Methyl-3-oxychinoxalin, das nach der Vorschrift von Hinsberg[25]) hergestellt und der Einwirkung von Diazomethan nach der Methode von Staudinger und Kupfer[26]) ausgesetzt wurde, beobachtet. Die Substanz ging erst bei einem Überschuß an Diazomethan allmählich in Lösung. Unter der Annahme, daß die OH-Gruppe am C_2-Atom intakt geblieben ist, sollte folgende Reaktion eintreten:



Das erwartete Methoxylderivat konnte aber nicht gefaßt werden, vielmehr ließ eine Methoxylgruppenbestimmung, die praktisch überhaupt kein CH_3J ergab, den Schluß zu, daß keine OCH_3-Gruppe vorhanden war, mithin die CH_3-Gruppe am Stickstoff stehen mußte:

(1) 

Zur Erklärung dieser Tatsache lassen sich zwei Gründe anführen: Es kann die Lactamform in dem Lactim—Lactamgleichgewicht weitgehend begünstigt sein, sodaß die Lactimform praktisch nicht zur Geltung kommt oder man kann annehmen, daß die Lactamform schneller mit Diazomethan zu reagieren vermag, als die Lactimform. Beides ist auf den Charakter der Verbindung zurückzuführen. Das Präparat schmolz bei 87°.

Zum Vergleich wurde N-Methyl-o-phenylendiamin-chlorhydrat[27]) mit Brenztraubensäure unter Zusatz von Borax kondensiert. Das Reaktionsprodukt, das von Kehrmann und Messinger[28]) beschrieben worden ist, schmolz bei 87° und war identisch mit (1), da der Mischschmelzpunkt beider 87° betrug.

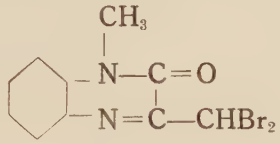
Das 2-Methyl-3-oxychinoxalin wurde zur weiteren Charakterisierung in das Silbersalz übergeführt, das ein gelbes, lockeres Pulver darstellte. Die Methylierung dieses Salzes ergab so schlechte Ausbeuten, daß sich außer dem Schmelzpunkt nur das Verhalten gegen Natronlauge beobachten ließ. In kalter Natronlauge war das Methylierungsprodukt unlöslich. Aus der Methoxylgruppenbestimmung ließ sich schließen, daß die CH_3-Gruppe am Stickstoff stand.

Als nächstes wurde das 2,3-Dioxychinoxalin auf seine Methylierbarkeit untersucht. Es wurde dargestellt nach der Vorschrift von Meyer und Seeliger[29]) und mit Diazomethan behandelt. In diesem Falle verlief die Reaktion nicht so durchsichtig, wie beim 2-Methyl-3-oxychinoxalin. Es ließen sich zwei Substanzen isolieren vom Schmelzpunkt 116° und 250°. Es handelte sich wohl um ein Gemisch der dimethylierten und der monomethylierten Chinoxalinverbindung und zwar nach der Methoxylgruppenbestimmung zu urteilen, beide Male um NCH_3-Verbindungen.

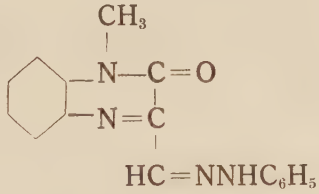
Durch Synthese sollte die Identifizierung einer der beiden Verbindungen durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurde Dimethyl-o-phenylendiamin[30]) mit Oxalsäurediäthylester kondensiert. Die Base, die stark lichtempfindlich ist, verursachte aber Verharzung unter Rotfärbung. Eine geringe Menge eines

Kondensationsproduktes ließ sich aber doch gewinnen, und der Schmelzpunkt bestimmen. Er lag bei 244°. Ob das Präparat aber — vielleicht noch unrein — identisch war mit dem vom Schmelzpunkt 250°, ließ sich aus Mangel an Material nicht entscheiden.

Anschließend wurden einige am C_3-Atom substituierte Abkömmlinge des Oxychinoxalins untersucht. Aus N-Methyl-o-phenylendiamin-chlorhydrat und Dibrombrenztraubensäure ließ sich in Gegenwart von Borax eine Substanz folgender Zusammensetzung isolieren:

(2) 

Sie wurde identifiziert durch Umsetzung des bekannten 2-Oxy-3-dibrommethylchinoxalins[23]) mit Diazomethan. Durch Kochen mit Phenylhydrazin ging sie in das Phenylhydrazon des N-Methyl-2-oxo-1,2-dihydro-chinoxalinaldehyds-3 über, dessen Schmelzpunkt 198° war:

(3) 

Es war nicht identisch mit dem von Ohle und Gross[24]) aus 2-Methoxy-3(d-arabo-tetroxybutyl)-chinoxalin durch Spaltung mit Phenylhydrazin gewonnenen Produkt. Anscheinend lag hier die reine NCH_3-Verbindung vor, während das Präparat von Ohle und Gross die reine OCH_3-Form darstellte. Die Versuche von Ohle und Gross wurden wiederholt und bestätigt. Dabei zeigte sich auch ein wesentlicher Farbunterschied der beiden Phenylhydrazone. Während das schon bekannte orangegelb aussah und bei 145° schmolz, war (3) rot und schmolz bei 198°. Da das Gross'sche Präparat scharf schmolz, mußte es eine reine Substanz sein, die OCH_3-Form, die anscheinend während der Methoxylgruppenbestimmung unter dem Einfluß der Jodwasserstoffsäure zum Teil eine Umwandlung in die NCH_3-Form erlitt und deshalb nur die Hälfte der berechneten Menge Methoxylgruppen lieferte.

Um die Konstitution von (3) zu beweisen, wurde das Phenylhydrazon des 2-Oxychinoxalin-3-aldehyds mit Diazo-

methan behandelt, wobei ein Gemisch zweier methylierter Substanzen erhalten wurde, das unscharf schmolz. Ein Teil sinterte bei 141° (anscheinend der OCH_3-Bestandteil), der andere bei 185° (anscheinend der NCH_3-Bestandteil). Die Verbindungen ließen sich nicht trennen, sodaß nach einem anderen Konstitutionsbeweis gesucht werden mußte.

Dieser ergab sich eindeutig aus der Kondensation von N-Methyl-o-phenylendiamin-chlorhydrat mit Glucosonsäuremethylester. Die Umsetzung gestaltete sich etwas schwierig, da sich das N-Methyl-o-phenylendiamin-chlorhydrat in wässriger Lösung recht unangenehm verhielt. Es färbte die ganze Lösung in kurzer Zeit dunkelrot, und da es vermutlich in ein Oxydationsprodukt überging, ließen die Ausbeuten sehr zu wünschen übrig. Gute Ausbeuten eines reinen Materials wurden erhalten bei Ausschluß von Sauerstoff und Verwendung von absolutem Alkohol als Lösungsmittel, wenn man nämlich die alkoholische Lösung von Amin und Ester in Gegenwart von Natriumacetat und Borsäure im Wasserstoffstrom kochte. Das Reaktionsprodukt, das in langen, weißen Nadeln anfiel, stellte das Isomere zu Gross' Substanz dar, die er aus 3(d-Arabo-tetracetylbutyl)-2-oxychinoxalin durch Methylierung und nachfolgende Abspaltung der Acetylgruppen erhalten hatte. Diese Verbindung ergab bei der Methoxylgruppenbestimmung den Gehalt von einer Methoxylgruppe, war also das OCH_3-Derivat, während die neue Verbindung praktisch gar keine Methoxylgruppe enthielt, mithin das NCH_3-Derivat darstellte. Bei der Spaltung mit Phenylhydrazin, die auch im Wasserstoffstrom vorgenommen wurde, erhielt ich orangerote Krystalle, vom Schmelzpunkt 198°, die das gewünschte Beweismaterial für (3) waren.

Anscheinend hängt die Ausbildung der Lactimform aufs engste zusammen mit der Beschwerung des Chinoxalinmoleküls mit dem Zuckerrest. Solange die Zuckerkette erhalten ist, findet sich die Lactimform, erst mit ihrer Abspaltung sind die Bedingungen für das Vorherrschen der Lactamform gegeben. Ist das C_3-Atom durch den Phenylhydrazinrest besetzt, so können Gemische beider Formen entstehen.

Im allgemeinen läßt sich über diese Verhältnisse vom chemischen Standpunkt aus wenig sagen, solange nicht physikalische Messungen zu Rate gezogen werden. Vielleicht käme man durch Verfolgung der Lichtabsorption zu eindeutigen Befunden. Versuche dieser Art, die Tautomerie der Harnsäure aufzuklären, wurden von Fromherz und Hartmann[31]) angestellt. Die Verfasser konnten darlegen, daß die Harnsäure vorwiegend in der Oxoform (Lactamform entsprechend) und nur spurenweise in der Oxyform (Lactimform entsprechend) vorliegt. Die Tautomerie der Oxychinoxalinderivate war schon Hinsberg[25]) aufgefallen, er benutzte aber der besseren Übersicht wegen in

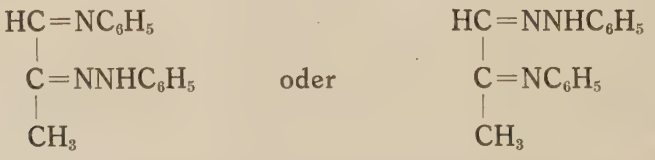
sämtlichen Derivaten die Lactimform und ließ eine Entscheidung zwischen beiden Formen offen.

Bei der Darstellung der besprochenen Phenylhydrazone aus den entsprechenden Zuckerderivaten war die Aufmerksamkeit immer auf das Spaltstück gerichtet, das aus dem oberen Teil des Zuckers entstand, nämlich auf das Chinoxalinderivat. Die restlichen Spaltstücke wurden vernachlässigt. Da diese Untersuchungen aber als Modellversuche für den biologischen Zuckerzerfall dienen sollten, interessierte neben der quantitativen Erfassung des 2-Oxychinoxalin-3-aldehyds, das Auftreten und der Verbleib der restlichen C_3-Kette, bzw. der Verbindungen, die aus dem überschüssigen Phenylhydrazin entstehen konnten. Ohle[23]) stellte bei der Spaltung des 3(d-Arabo-tetroxybutyl)-2-oxychinoxalins mit einem Mol. Phenylhydrazin in wässriger Lösung fest, daß neben dem 2-Oxychinoxalin-3-aldehyd Glycerin gebildet wurde, während er als Nebenreaktion eine Spaltung in 2-Oxy-3-oxymethylchinoxalin und Glycerinaldehyd bzw. Methylglyoxal vermutete. Das Phenylhydrazon war in einer Ausbeute von 80 % dunkelroter Nädelchen, die auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol noch nicht ganz rein waren, erhalten worden, während das Glycerin als Tribenzoat nachgewiesen werden konnte. Nach diesem Reaktionsschema handelte es sich um eine Lockerung der H-Atome an den OH-Gruppen der C-Atome 3 und 4 und um eine Verschiebung von einem H-Kern von 3 nach 4 bzw. 4 nach 3, also um eine Hydrolyse, die mit der Depolymerisation der freien Zucker verglichen werden könnte.

Lag nun wirklich eine Hydrolyse vor, so diente das Phenylhydrazin lediglich dazu, den Aldehyd zu binden. Die Abscheidung des Phenylhydrazons in einer Ausbeute von 80 % ließ darauf schließen, daß die Spaltung hauptsächlich in der Richtung: 2-Oxychinoxalinaldehyd-3 + Glycerin (Reaktion A) gegangen war, und daß nur ein Teil des Zuckers die Spaltung in 2-Oxy-3-oxymethylchinoxalin + Glycerinaldehyd (Reaktion B) erlitten hatte. War die Annahme richtig, dann durfte die Menge des angewandten Phenylhydrazins auf die Versuchungsergebnisse keinen entscheidenden Einfluß haben und die Reaktion mußte bei einem Überschuß an Phenylhydrazin in dem gleichen Sinne verlaufen. Zur Prüfung wurde daher das 3(d-Arabo-tetroxybutyl)-2-oxychinoxalin in wässriger Lösung mit 3 Mol. Phenylhydrazin im Wasserstoffstrom gekocht. Bei der quantitativen Durcharbeitung dieser Versuche zeigte sich, daß diese Reaktion keineswegs mehr als Hydrolyse aufzufassen war. Ich erhielt quantitativ das ziegelrote Phenylhydrazon, außerdem konnte kein Glycerin nachgewiesen werden. Die quantitative Abfangung des 2-Oxychinoxalin-3-aldehyds ließ noch die Annahme einer Hydrolyse zu, wobei die Spaltung ausschließlich in Richtung der

Reaktion A verlaufen sein mußte. Sobald sich aber herausgestellt hatte, daß Glycerin vollständig fehlte unter den auftretenden Spaltstücken, mußte die Hypothese fallen. Weiterhin ließ sich folgern, daß das Phenylhydrazin nicht nur die Aufgabe hatte, den 2-Oxychinoxalin-3-aldehyd zu binden, vielmehr konnte hier auch an seine oxydativen Eigenschaften, wie sie von der Osazonbildung der freien Zucker her bekannt sind (s. später), gedacht werden, d. h., die Reaktion als Dehydrierung aufgefaßt werden. Daher wurde auf Ammoniak und Anilin geprüft. Beides war vorhanden und zwar entsprach die Ammoniakmenge stets einem Mol., während die Anilinwerte schwankten, teils lagen sie bei $^1/_2$ Mol. Anilin, teils darüber. Verantwortlich dafür waren wahrscheinlich die Methoden, die zur Trennung von Anilin und überschüssigem Phenylhydrazin herangezogen worden waren. Einige der in der Literatur genannten Verfahren[32]) erwiesen sich als unbrauchbar und wurden modifiziert. Die Filtrate der Phenylhydrazinniederschläge wurden mit Fehlingscher Lösung versetzt zur Zerstörung von eventuell noch vorhandenem Phenylhydrazin, und gleichzeitig wurde das Anilin in eine Vorlage mit n/10 HCl abdestilliert und als Tribromanilin bestimmt. Danach wurden Werte von $^1/_2$ Mol. Anilin und mehr gewonnen. Die Fehlingsche Lösung wurde reduziert, jedoch entstammte das Reduktionsvermögen nicht dem Phenylhydrazin, wie volumetrische Bestimmungen (s. prakt. Teil) ergaben, sondern es mußte angenommen werden, daß gar kein freies Phenylhydrazin mehr vorhanden war, und die Reduktion von anderen Verbindungen, vielleicht Glycerinaldehyd bewirkt wurde. Das Phenylhydrazon des Glycerinaldehyds nachzuweisen ist nicht gelungen. Aus den Mutterlaugen konnte ein Methylglyoxalderivat isoliert werden. Wurden die Filtrate des Phenylhydrazons nämlich nicht sofort aufgearbeitet, sondern längere Zeit verschlossen oder an der Luft sich selbst überlassen, so veränderten sie sich sehr stark. Sie wurden trübe, allmählich setzten sich auf dem Boden des Gefäßes Flocken ab, die langsam durchkrystallisierten. Diese braunroten Plättchen wurden analysiert und stellten eine der beiden folgenden Verbindungen dar:

(4)

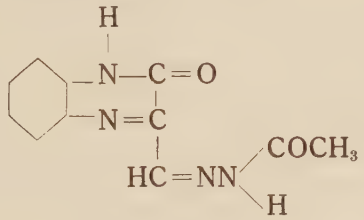


Es handelte sich also um ein Methylglyoxalderivat, bei dem eine Entscheidung darüber, welches C-Atom den Anilinrest bzw. den Phenylhydrazinrest trägt, nicht möglich war.

Um einen besseren Einblick in den Reaktionsmechanismus zu bekommen, wurde das 3(d-Arabo-tetroxybutyl)-2-oxychinoxalin mit Hydrazinhydrat anstelle von Phenylhydrazin umgesetzt. Das hatte den Zweck, die immerhin unangenehme Trennung von Anilin und Phenylhydrazin zu umgehen. Auch hier ließ sich eine Spaltung erzielen. Es entstand das Hydrazon des 2-Oxychinoxalin-3-aldehyds, allerdings nicht quantitativ, da als Nebenprodukt ein violetter Farbstoff auftrat. Es wurden stets mehr als zwei Mol. NH_3, meist $2^1/_4$ Mol. gefunden.

Das Hydrazon selbst ließ sich durch Kochen mit Acetanhydrid in sein Monoacetat überführen:

(5)



Ob es sich um die Lactim- oder die Lactamform handelte, wurde hierbei nicht geprüft.

Im Gegensatz zu den Ansätzen mit Phenylhydrazin blieben hier die Hydrazonfiltrate auch bei längerem Stehen klar. Wenn sich auch hier ein Kondensationsprodukt gebildet hatte, so mußte es wasserlöslich sein. Bei der Destillation der Filtrate unter gewöhnlichem Druck, fand sich Hydrazinhydrat in der Vorlage. Aus dem Rückstand des Filtrates, ebenso aus dem nicht eingedampften Filtrat ließ sich ganz analog den Phenylhydrazinansätzen kein Glycerin nachweisen. Dagegen erhielt ich aus dem Filtrat durch Fällung mit p-Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Lösung eine Verbindung, die ein Derivat des Methylglyoxals war und in ihren Eigenschaften übereinstimmte mit dem aus assymmetrischem Dichloraceton und p-Nitrophenylhydrazin in schwefelsaurer Lösung gewonnenen Bis-p-nitrophenylhydrazon des Methylglyoxals[33]). Sie unterschied sich von diesem durch den Schmelzpunkt, der bei 260°—269° lag, während das Vergleichspräparat den Schmelzpunkt 295° hatte. (Es finden sich für dieses Präparat in der Literatur folgende Schmelzpunktsangaben:

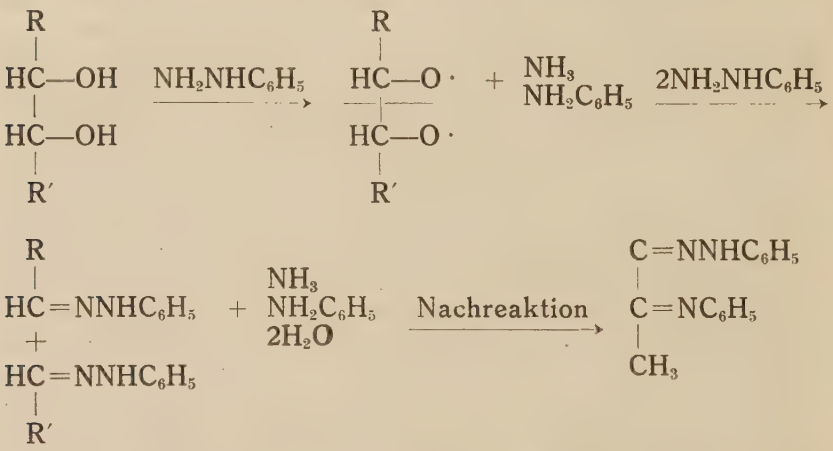
Beilstein 15, 472, 1910: 255° Verfbg., 277° Schmp. (Zers.)
Dakin, Dudley: C 1913, 2, 794: 302°—304°.
Levene, Walti: C 1926, 2, 1126: 291°—293°.
Cameron: C 1927, 2, 1245: 299°—300°.
Dakin, West: C 1928, 2, 1668: 300°—302°.)

Damit war mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß kein Glycerin, sondern Glycerinaldehyd bzw. Methylglyoxal gebildet wurde, zumal auch eine Benzoylierung des eingedampften Filtrats kein Glycerintribenzoat lieferte.

Die Verbindung beider, äußerlich so verschieden verlaufender Reaktionen wurde nun durch den Versuch hergestellt, in dem 2 Mol. Phenylhydrazin zur Einwirkung gelangten. Dabei wurden 85 % der berechneten Menge an Phenylhydrazon und 69 % der berechneten Menge an Ammoniak gefunden.

Wurde das Phenylhydrazin ganz weggelassen, und das 3(-d-Arabotetroxybutyl)-2-oxychinoxalin nur mit Wasser gekocht, so fand keine Veränderung des Moleküls statt, denn es reagierte nach Abkühlen auf Zimmertemperatur nicht, dagegen beim Erwärmen auf 100° spontan mit Phenylhydrazin.

Die geschilderten Versuche haben, obgleich sie nur eine Variation des Versuches von Ohle[23]) sind, einen völlig anderen Verlauf genommen. Die Einwirkung des Phenylhydrazins (3 Mol.) auf 3(d-Arabo-tetroxybutyl)-2-oxychinoxalin geschah in wässriger Lösung. Der schwach sauren Natur des Ausgangsmaterials zufolge konnte das Phenylhydrazin unter Salzbildung in Lösung gehen. Die anschließenden Reaktionen lassen sich etwa folgendermaßen wiedergeben, analog der Glykolspaltung durch Bleitetraacetat über Biradikale nach Criegee[34]):



An den OH-Gruppen der C-Atome 3 und 4 werden je ein H-Kern ausgestoßen unter Ausbildung eines negativen Jons, das bei seiner Entladung in ein Biradikal übergeht, welches die Kette in C_3, C_4 aufspaltet. Die entstehenden Aldehyde können von Phenylhydrazin abgefangen werden. Dabei konnte der 2-Oxychinoxalin-3-aldehyd quantitativ als Phenylhydrazon, der Glycerinaldehyd nicht nachgewiesen werden.

Ähnlich wie die Versuche mit 3 Mol. Phenylhydrazin lassen sich die mit 3 Mol. Hydrazinhydrat formulieren. Die Reaktion stellt auch eine Dehydrierung dar, liefert Hydrazon, Ammoniak und ein Methylglyoxalderivat.

Bei der Bildung von Ammoniak und Anilin aus Phenylhydrazin könnte man zunächst an einen Selbstzerfall des Phenylhydrazins denken. Ein Blindversuch zeigte aber, daß ein Zerfall unter Einwirkung des durchgeleiteten Wasserstoffs bei den angewandten Temperaturen nicht eingetreten war. Es mußte also angenommen werden, daß die beiden benötigten H-Kerne von der andern Komponente, dem 3(d-Arabo-tetroxybutyl)-2-oxychinoxalin, geliefert wurden, vergleichbar der Osazonbildung der freien Zucker aus den Hydrazonen. Bei der Bildung von Osazonen hatte es sich zum ersten Mal gezeigt, daß das Phenylhydrazin entgegen seiner sonstigen Wirkung auch als Oxydationsmittel auftreten kann. Wenn nun auch hier NH_3 und Anilin gefunden wurde, so mußte angenommen werden, daß der am C_3-Atom schon gelockerte H-Kern[23]) von dem Phenylhydrazin aufgenommen werden konnte unter Bildung eines positiven Jons $[NH_3 \cdot NHC_6H_5]^+$, das infolge seiner Instabilität in NH_3 und ein Radikalion zerfallen konnte.

Eingehende Studien über den Mechanismus der Osazonbildung wurden von Glaßmann und Rochwarger-Walbe[32]) gemacht. Die Autoren kommen auf Grund ihrer quantitativen Untersuchungen zu dem Schluß, daß die Fischer'sche Formulierung der Osazonbildung zu Recht besteht, und daß ihr der Zerfall des Phenylhydrazins nach der Gleichung von Wather[35]) zu Grunde liegt:

$$2\ C_6H_5NHNH_2 \rightarrow C_6H_6 + C_6H_5NH_2 + NH_3 + N_2$$

Dieser Zerfall tritt ein beim Erhitzen von Phenylhydrazin auf 300° oder bei Wasserbadtemperatur unter Mitwirkung von Essigsäure[32]). Auf Grund dieser Beobachtung lehnen die Autoren eine Oxydationswirkung gemäß der Gleichung[36]):

$$C_6H_5NHNH_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5NH_2 + NH_3 + O\ —$$

ab. In neueren Untersuchungen haben Kenner und Knight[37]) gezeigt, daß die oxydierende Wirkung des Phenylhydrazins bei der Osazonbildung auf die vorausgehende Salzbildung des Phenylhydrazins zurückzuführen ist. Sie untersuchten diese Wirkung an dem Reduktionsmittel Phenylhydrazin, indem sie darauf als Oxydationsmittel das salzsaure Phenylhydrazin einwirken ließen. Sie stellten für den Reaktionsmechanismus folgende Gleichung auf:

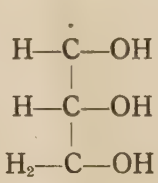
$$[C_6H_5NH_2NH_2]^{\cdot} + C_6H_5NHNH_2 \rightarrow C_6H_5NH_2 + NH_3 + C_6H_6 + N_2 + H^{\cdot}$$

wobei der Zerfall des Phenylhydrazins folgendermaßen gedeutet wird:

$$C_6H_5NHNH_2 \rightarrow C_6H_5NHN< \rightarrow C_6H_6 + N_2$$

So läßt sich auch die Einwirkung von Phenylhydrazin in saurer Lösung auf die Hydrazone erklären. Sie führt zu Osazonen unter Zerfall des Phenylhydrazins in NH_3 und Anilin.

Ebenso kann man die Einwirkung des Phenylhydrazins auf 3(d-Arabo-tetroxybutyl)-2-oxychinoxalin auffassen. Die Reaktion könnte man, etwas abweichend von der einfacheren Criegee'schen Schreibweise auch folgendermaßen formulieren. Infolge des schwach alkalischen Milieus kann sich am C_3-Atom des Ausgangsmaterials ein O-Jon ausbilden, das bei seiner Entladung ein Radikal zurückläßt. Dieses unbeständige Radikal spaltet die Zuckerkette in C_3 und C_4 auf in den 2-Oxychinoxalin-3-aldehyd, der sofort von Phenylhydrazin abgefangen wird, und in ein Radikal



Der von dem C_3-Atom der ursprünglichen Zuckerkette ausgestoßene H-Kern kann von dem Phenylhydrazin aufgenommen werden unter Bildung eines positiven Jons, das in NH_3 und ein Radikalion $[NH_3NHC_6H_5]^+ \rightarrow NH_3 + \cdot NHC_6H_5^+$ zerfällt. Dieses Radikalion verliert beim Zusammenstoß mit dem negativen O-Jon seine Ladung und geht in $\cdot NHC_6H_5$ über. Es könnte aber auch zuerst die Entladung des Jons $[NH_3NHC_6H_5]^+$ und dann sein Zerfall in NH_3 und $\cdot NHC_6H_5$ stattfinden.

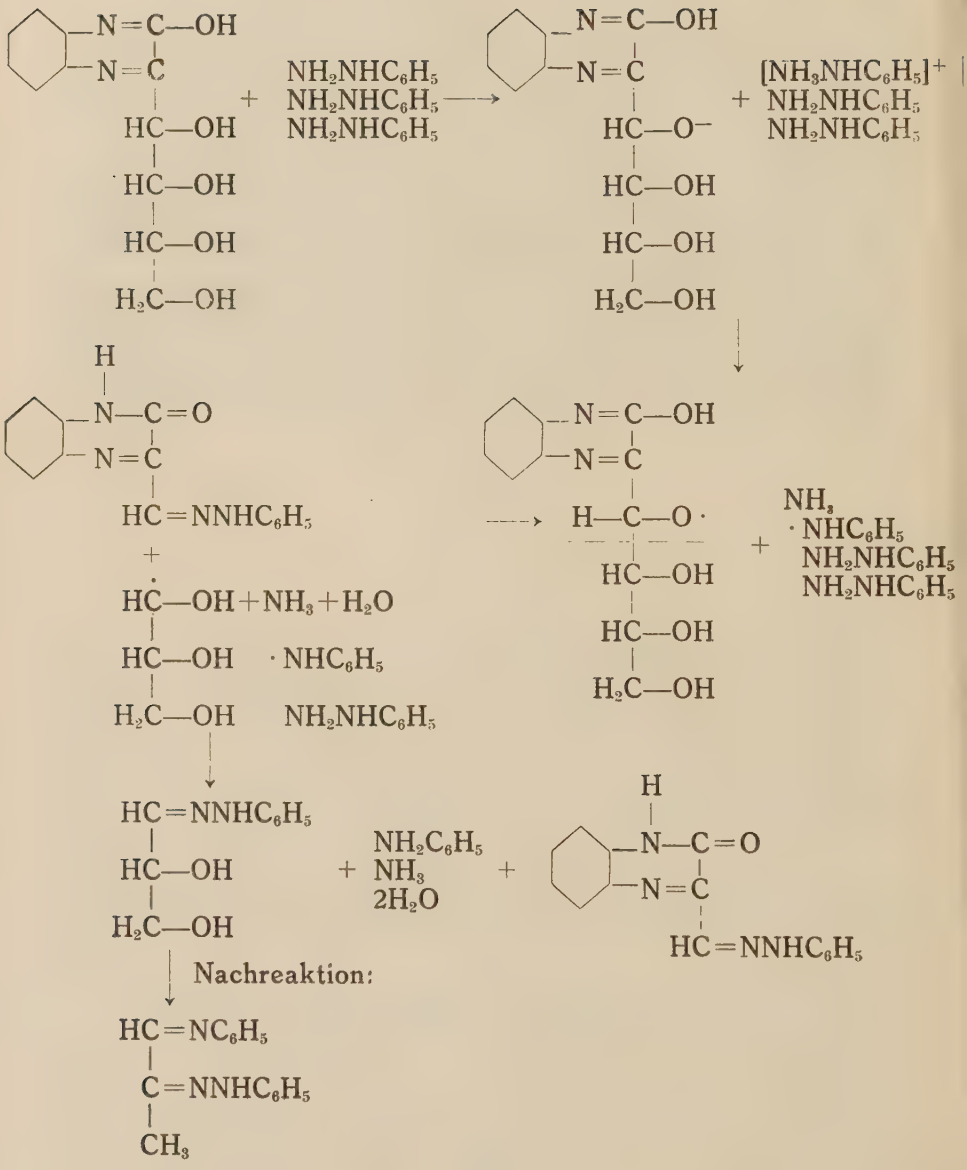
Die zweite Phase der Reaktion besteht nun in der Stabilisierung der aus der unteren Hälfte des Zuckers resultierenden radikalartigen C_3-Kette. Diese könnte auf zwei Wegen vor sich gehen:

1. unter Aufnahme eines H-Atoms aus dem Radikal $\cdot NHC_6H_5$ unter Bildung von Glycerin und Kondensationsprodukten des $\cdot NC_6H_5$ mit dem noch vorhandenen Phenylhydrazin.
2. unter Abgabe eines H-Atoms und Bildung von Glycerinaldehyd bzw. Methylglyoxal und Stabilisierung des Radikals $\cdot NHC_6H_5$ zu Anilin.

Die erste Annahme, die an sich den Angelpunkt der Versuche bildete, mußte ausgeschaltet werden, da weder Glycerin,

noch ein Stabilisierungsprodukt des $\cdot NC_6H_5$ nachgewiesen werden konnte. Dagegen erhält die zweite große Wahrscheinlichkeit durch die Isolierung eines Methylglyoxalderivates und den Nachweis von Anilin. Das Zustandekommen des Methylglyoxalderivates, das sowohl Anilin, als auch Phenylhydrazin gebunden hat, und sich erst langsam aus der Lösung bildet, kann so erklärt werden, daß der primär entstandene Glycerinaldehyd in ein Gleichgewicht mit Methylglyoxal tritt, der dann Anilin und Phenylhydrazin bindet. Ein Teil des restlichen Anilins konnte bestimmt werden, (Hälfte, z. T. mehr als die Hälfte der berechneten Menge), Phenylhydrazin konnte dagegen nicht mehr nachgewiesen werden, auch ein Kondensationsprodukt von Glycerinaldehyd mit Phenylhydrazin ließ sich nicht fassen.

Quantitativ ließen sich nachweisen das Phenylhydrazon, und das Ammoniak, qualitativ das Methylglyoxalderivat und das Anilin, nicht vorhanden waren Glycerin und überschüssiges Phenylhydrazin. Die Reaktion ist aufzufassen als eine Dehydrierung und läßt sich durch folgendes Schema wiedergeben:


Nachreaktion:

Die Reaktion wird demnach eingeleitet durch eine Dehydrierung und wird in der zweiten Stufe fortgesetzt durch eine Dehydrierung. Daß bei Dehydrierungen Radikale auftreten können, ist auch schon von Langenbeck[38]) (vergl. auch Criegee[34])) geäußert worden. α-Aminobuttersäure ließ sich wohl mit Chinon, nicht mit Alloxan oder Isatin dehydrieren, woraus er schloß, daß keine Iminosäure gebildet worden war, sondern die Dehydrierung über ein Radikal mit einwertigem Stickstoff gegangen war.

Da beim Arbeiten mit 3 Mol. Phenylhydrazin eine Ausbeute von 100 % an Phenylhydrazon erzielt wurde, war bei dem Versuch mit 2 Mol. Phenylhydrazin nur mit $^2/_3$ der berechneten Menge Phenylhydrazon zu rechnen. Es wurde aber beträchtlich mehr gefunden, nämlich 85 %. Dagegen entsprach die Ammoniakmenge etwa dem erwarteten Werte von $^2/_3$. Es waren nämlich 69 %. Daß auch hier eine Dehydrierung stattgefunden hatte, ging aus dem Auftreten von Ammoniak hervor. Es ist allerdings nicht anzunehmen, daß allein das Phenylhydrazin der Wasserstoffacceptor ist, denn dann müßten die Ausbeuten an Phenylhydrazon und Ammoniak prozentual gleich sein. Der Mehrbetrag an Phenylhydrazon kann nur dadurch zustande gekommen sein, daß außer Phenylhydrazin noch eine andere Substanz dehydrierend in die Reaktion eingegriffen hat. Diese Rolle kann der bei der Reaktion gebildete freie Glycerinaldehyd übernehmen. Er kann das Ausgangsmaterial dehydrieren und selbst dabei in Glycerin übergehen, während Phenylhydrazon nachgeliefert wird. Theoretisch könnte zwar so quantitativ Phenylhydrazon gebildet werden, es war aber praktisch nicht der Fall. Der Grund ist leicht einzusehen, denn es wird nicht aller Glycerinaldehyd zur Dehydrierung frei sein, sondern ein Teil wird sich mit restlichem Phenylhydrazin verbinden oder mit diesem im Gleichgewicht stehen. Die Reaktion läßt sich genau so formulieren, wie die mit 3 Mol. Phenylhydrazin, mit dem Unterschied, daß für das eine fehlende Molekül Phenylhydrazin Glycerinaldehyd eintritt, und daß die Bildung von Glycerin möglich ist.

Damit ist der Übergang zu den Versuchen von Ohle gegeben. War beim Arbeiten mit 3 Mol. Phenylhydrazin überhaupt kein Glycerin nachzuweisen, war ferner bei Anwendung von 2 Mol. Phenylhydrazin die Bildung von Glycerin wahrscheinlich, aber noch als untergeordnete Reaktion anzusehen, so ergab sich mit ein Mol. Phenylhydrazin das Glycerin als Hauptprodukt der aus dem unteren Teil des Ausgangsmaterials entstehenden Spaltstücke. Dadurch, daß auf ein Mol. 3(d-Arabotetroxybutyl)-2-oxychinoxalin nur ein Mol. Phenylhydrazin zur Verfügung stand, war die Zahl der Zusammenstöße der einzelnen Moleküle herabgesetzt im Verhältnis zu den Versuchen

mit 3 Mol. Phenylhydrazin. Das von dem Phenylhydrazin erzeugte alkalische Milieu begünstigt die Jonenbildung am C_3-Atom des Ausgangsmaterials. Dieses Jon entlädt sich, geht in den Radikalzustand über, die C_6-Kette wird gespalten, und der vorher ausgestoßene Wasserstoffkern geht auf das untere Spaltstück über. Ob das Glycerin auf diesem Wege, nämlich Hydrierung des genannten Spaltstücks entsteht, oder ob seine Bildung auf Disproportionierung beruht, kann erst entschieden werden, wenn genauere Untersuchungen dieser Reaktion vorliegen. Eines kann aber mit Sicherheit auf Grund der Versuche mit 2 und 3 Mol. Phenylhydrazin gesagt werden, daß es sich auch hier eigentlich um eine Dehydrierung handelt, die nur als Hydrolyse erscheint, weil das Oxydationsmittel im Unterschuß vorhanden ist, und ein andrer Reaktionspartner dessen Rolle übernehmen muß, der dadurch zwangsläufig als Reduktionsprodukt erscheint, wo er als Oxydationsprodukt auftreten sollte. Dieses Ergebnis ist um so mehr hervorzuheben, als es damit experimentell gelungen ist, den Übergang einer Dehydrierung in eine Hydrolyse zu verwirklichen.

Wenn die Lage der Versuche auch noch nicht restlos geklärt ist, so bilden sie doch eine gute Stütze für die Theorie der alkoholischen Gärung, da der dem Zerfall entsprechende Vorgang einer Oxydo-Reduktion gleichkommt, und das Auftreten von zwei Ketten der C_3-Reihe den Anschluß an das Gärungsschema herstellt. Die Wirkung des Phenylhydrazins wäre der der künstlichen Dehydrasen an die Seite zu stellen. Die typischen Katalysatoren waren früher Palladiumschwarz und Kohle. Da sie nicht für das Geschehen in der Zelle verantwortlich gemacht werden konnten, benutzte man für die Dehydrierungen auch organische Substanzen, z. B. Chinon. Neuere organische Katalysatoren wurden durch Langenbeck[38]) im Isatin, N-Methylisatin, der Isatin-5-sulfonsäure, der Isatin-carbonsäure-4, und der Isatin-carbonsäure-6 bekannt und zur Dehydrierung von Aminosäuren benutzt. Als H-Acceptoren wirkten Sauerstoff oder Methylenblau. Dabei zeigte es sich, daß der Wasserstoff der Aminosäure ursprünglich nicht aktiv genug war, um auf das Methylenblau überzugehen. Die Bildung der Iminosäure und die Reduktion des Methylenblaus fanden erst in Gegenwart von Isatin oder eines der genannten Katalysatoren statt.

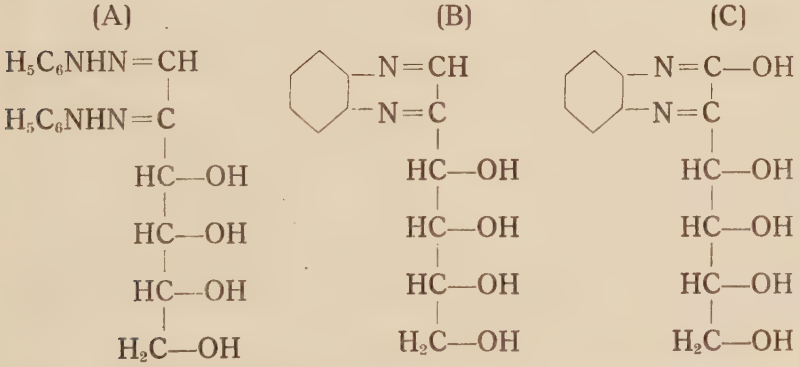
Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem 3(d-Arabo-tetroxybutyl)-2-oxychinoxalin, das ohne Phenylhydrazin in wässriger Lösung gekocht wurde. Wäre die Umwandlung des Chinoxalinderivates schon in wässriger Lösung vorbereitet, so müßte diese nach dem Abkühlen beim Zugeben von Phenylhydrazin sofort unter Bildung des Phenylhydrazons reagieren. Auch hier ist die endgültige Loslösung der H-Atome dem Einfluß des Phe-

nylhydrazins zuzuschreiben, nun aber mit dem Unterschied, daß das Phenylhydrazin die Eigenschaften des Katalysators und Acceptors in sich vereint. Ein ähnliches Verhalten zeigt Chinon. Es vermag auch ohne Katalysator in Reaktion zu treten. Das Problem der Dehydrasewirkung, das seit der Auffindung des gelben Ferments durch Warburg und Christian im Vordergrund steht, findet nach Langenbeck, Weschky und Gödde[39]) seinen Ausdruck in den beiden folgenden Gleichungen:

1. $SH_2 + K \rightarrow KH_2 + S$
2. $KH_2 + MB \rightarrow K + MBH_2$

D. h. der Katalysator K nimmt zwei H-Atome aus dem Substrat auf und geht in einen leicht dehydrierbaren Stoff über. Dieser gibt die H-Atome an den eigentlichen Acceptor ab. In unserm Falle belädt sich das Phenylhydrazin mit dem Wasserstoff und bildet ein labiles Zwischenprodukt, das zerfällt.

Grundbedingung für das Zustandekommen einer Dehydrierung überhaupt und damit für die Aufspaltung des 3(d-Arabotetroxybutyl)2-oxychinoxalins war dessen Fähigkeit, zumindest einen H-Kern und zwar den am C_3-Atom der Zuckerkette (OH-Gruppe) abzugeben. Aus dieser Feststellung heraus ergibt sich ein interessanter Vergleich zwischen folgenden drei Systemen:



Bekannt ist ja seit E. Fischer der Nachweis der Zucker mit Phenylhydrazin entweder als Hydrazon oder als Osazon. Man sollte erwarten, daß die Reaktion immer stattfinden kann, sobald freie OH-Gruppen vorhanden sind. Dies ist nun durchaus nicht immer der Fall. Es kann vielmehr ein negativer Substituent in der Nähe der in Frage kommenden Gruppen diese so beeinflussen, daß es überhaupt nicht mehr zur Bildung eines Hydrazons oder Osazons kommt. Ohle und Blell[40]) hatten in der 1,1-Diphenylfructose und der 1,1-Dibenzylfructose zum ersten Mal Zucker in der Hand, die nicht mehr zur Bildung

von Osazonen befähigt waren. Sieht man von diesen substituierten Zuckern ab, und betrachtet nur die Einwirkung von Phenylhydrazin auf freie Zucker, so erhebt sich die Frage, warum die Reaktion beim Osazon stehen bleibt, obgleich weitere CHOH-Gruppen zur Oxydation bereit stehen. Die gebräuchliche Formulierung ist folgende: Es werden zur Osazonbildung 3 Moleküle Phenylhydrazin gebraucht. Das erste addiert sich an die Doppelbindung einer Aldehyd- oder Ketongruppe und bildet unter H_2O-Abspaltung eine C=N Doppelbindung. Das zweite Molekül oxydiert die benachbarte CHOH-Gruppe zur CO-Gruppe und zerfällt selbst in Anilin und Ammoniak. Das dritte Molekül reagiert mit der neuen CO-Gruppe wie das erste Phenylhydrazinmolekül. Damit ist der Endzustand der Einwirkung von Phenylhydrazin auf freie Zucker erreicht. Nach der Auffassung von Ohle und Blell[40]) müßte der nächste Schritt in einer weiteren Abtrennung eines H-Kerns der benachbarten OH-Gruppe bestehen, d. h. in der Ausbildung eines negativen Jons und weiteren Abstoßung des noch am C-Atom stehenden anderen H-Kerns. Dies ist nun offenbar deshalb nicht mehr möglich, weil die beiden im Molekül bereits vorhandenen Phenylhydrazingruppen die H-Kerne der benachbarten CHOH-Gruppe in ihrer Nähe stärker festlegen, als dies nur eine Phenylhydrazingruppe zu tun vermag. Außerdem tritt hinzu die Wirkung der Dipolmomente der C=N Doppelbindungen. In (A) ist die freie Drehbarkeit der Phenylhydrazinreste um die Achse C_1—C_2 erhalten geblieben und es werden verschiedene Stellungen dieser Reste gegeneinander möglich sein. Je nach der Orientierung der Dipolmomente wird sich die Wirkung der C=N Doppelbindungen auf die benachbarte OH-Gruppe geltend machen. Eine verstärkte Anziehung wird stattfinden, wenn beide C=N Dipolmomente gleichgerichtet sind, während auch alle Übergänge von dieser Höchstwirkung bis zum andern Extremfall, der völligen Aufhebung der Kräfte, wenn beide Dipolmomente entgegengesetzt gerichtet sind, vorhanden sein können.

Daß tatsächlich von den Phenylhydrazingruppen ein starker Einfluß, vor allen Dingen auf das C_3-Atom ausgeübt wird, geht aus Arbeiten von Diels, Meyer und Onnen[41]) hervor. Ihnen gelang es, Osazone sogar zum Ringschluß zu zwingen und aus ihnen die bisher nicht bekannten „Anhydro-Osazone" unter dem Einfluß von Säure zu gewinnen. Dabei konnte bewiesen werden, daß die Phenylhydrazingruppe am C_1-Atom mit der OH-Gruppe am C_3-Atom unter Wasseraustritt und Bildung eines Pyrazolderivates reagiert.

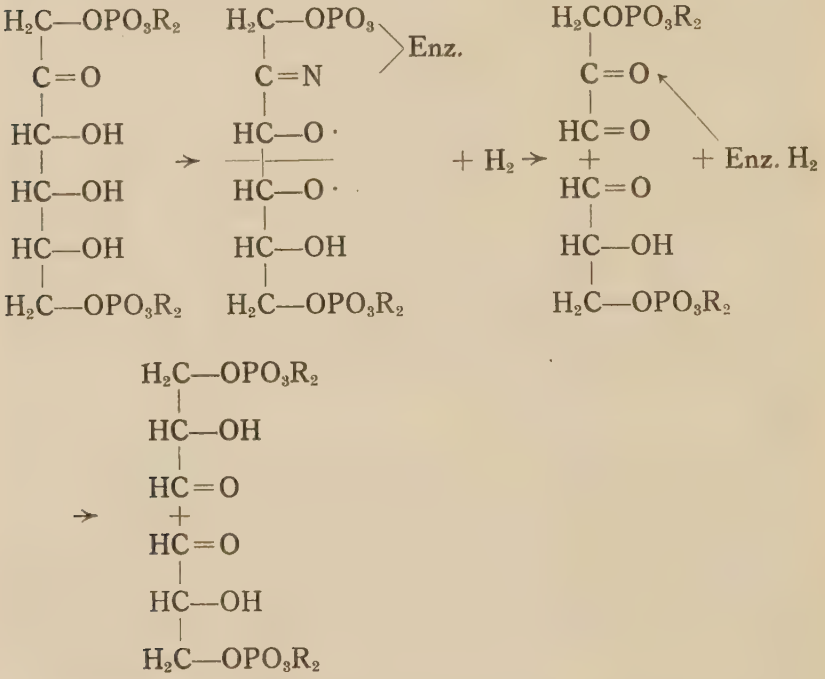
In dem System (B) wurde das Phenylhydrazin durch o-Phenylendiamin ersetzt und die Zuckerkomponente beibehalten. Als erster benutzte E. Fischer an Stelle von Phenyl-

hydrazin dessen Isomeres, das o-Phenylendiamin, und erhielt bei dessen Umsetzung mit Glucose ein Chinoxalinderivat. Diese Substanz, die von Ohle als 3(d-Arabo-tetroxybutyl)-chinoxalin bezeichnet wurde, ist nicht mehr in dem Maße unempfindlich gegen Phenylhydrazin, wie die Osazone. Der Angriff des Phenylhydrazins erfolgt am C_3-Atom und hat eine Sprengung der C_6-Kette in zwei C_3-Ketten zur Folge. Allerdings ist die Zerfallstendenz bei dieser Verbindung noch sehr gering. Sie läßt sich nachweisen durch die Reduktion Fehlingscher Lösung. Sie ist aber so gering, daß sich beim Kochen mit Phenylhydrazin kein bzw. nur sehr wenig Phenylhydrazon bildet. Hier in dem Chinoxalinsystem (B), das man gegenüber (A) als starr ansehen kann, haben sich die Verhältnisse wesentlich geändert. Die Dipolmomente der C=N-Doppelbindungen, zusammen mit den Partialvalenzen des Benzolkerns, kommen hier sehr stark zur Geltung, da sie durch Ringschluß im gleichen Sinne festgelegt sind. Ihre Wirkung wird sich zunächst auf den H-Kern der OH-Gruppe an dem C_3-Atom erstrecken in Form einer Anziehung, die den H-Kern aus dem elektrischen Feld der OH-Gruppe herauszuziehen sucht. Das bedeutet, daß der H-Kern stark gelockert wird. Ist ein Acceptor für diesen H-Kern vorhanden, so kann sich am C_3-Atom ein Sauerstoffion ausbilden, das sein Bestreben, sich zu entladen, in verschiedener Weise, vorwiegend durch eine Aufspaltung in C_3, C_4 äußern kann. Wie erwähnt, liefert (B) diese Spaltung nur in geringem Maße.

Besser läßt sie sich an dem System (C) feststellen. Es wurde erhalten[23]) durch Umsetzung von o-Phenylendiamin mit Glucosonsäuremethylester. Beim Kochen mit Phenylhydrazin tritt ein glatter Zerfall der C_6-Kette in zwei C_3-Ketten ein. Es liegen die gleichen Verhältnisse vor, wie in (B), nur steht am C_2-Atom eine OH-Gruppe für ein H-Atom. Nach Ohles[23]) Auffassung bedürfen die C=N Doppelbindungen der Unterstützung dieser sauren, negativen OH-Gruppe, um den Zerfall des Moleküls auszulösen. Genau so wirksam ist das Dipolmoment der OCH_3-Gruppe an Stelle der OH-Gruppe.

Sollte sich diese hier entwickelte Theorie durch weitere Untersuchungen unterbauen lassen, so könnte man sie zur Aufstellung eines neuen Gärungsmodells heranziehen. Die Auffassung, daß die Zwischenreaktionen der alkoholischen Gärung über gekoppelte Oxydo-Reduktionen verlaufen, gewinnt seit etwa 1930 durch die Arbeiten von Embden, Meyerhof, Nilsson u. a. immer mehr an Wahrscheinlichkeit. Nach Ohles Theorie[10]) ist die zerfallsbereite Modifikation des Zuckers der Fructose-1,6-diphosphorsäureester. Zwangloser als in dieser Theorie läßt sich der Zerfall unter Anwendung des oben entwickelten Dehydrierungsschemas erklären. Danach müßte die Dehydrie-

rung nicht am C_5-Atom einsetzen, sondern am C_3-Atom, wofür folgende Gründe sprechen: Das bei der Dehydrierung am C_5-Atom entstehende Zwischenprodukt, der 5-Keto-fructose-1,6-diphosphorsäureester ist meines Wissens bis jetzt nicht gefaßt worden; ferner wird die CO-Gruppe einen Angriffspunkt für das Enzym bilden können, sodaß an dieser Stelle eine C=N Doppelbindung denkbar wäre. Damit würde das C_3-Atom zur empfindlichsten Stelle im Molekül, an der die Dehydrierung einsetzen kann. Der weitere Verlauf ist aus dem beigegebenen Schema leicht abzulesen:



Interessant ist die nahe Beziehung des 3(d-Arabo-tetroxybutyl)chinoxalins zum Lactoflavin, dem Vitamin B_2[42]). Durch Lichtbestrahlung ließ sich letzteres inaktivieren im Sinne einer Dehydrierungsreaktion und zeigte auch in andern Reaktionen die Wirkung von Methylenblau, sodaß es von den Autoren als „Methylenblau der Zelle" bezeichnet wurde. Bei dem 3(d-Arabo-tetroxybutyl)-chinoxalin verläuft die Dehydrierung durch Bestrahlung unter Bildung des Chinoxalins und nicht näher untersuchter Spaltstücke. Die Autoren bringen aber zum Ausdruck, daß ähnlich wie beim 3(d-Arabo-tetroxybutyl)-2-oxychinoxalin zunächst eine Spaltung in C_3-Ketten und dann eine

Decarboxylierung der vermutlich entstandenen Chinoxalin-3-carbonsäure stattgefunden hat. Ob ein Vergleich dieser Dehydrierungsreaktion mit der in dieser Arbeit geschilderten berechtigt ist, muß noch geprüft werden. Die Übertragung der photochemischen Reaktion auf die hier beschriebenen Versuche und damit die Ausschaltung der Phenylhydrazinkondensationsprodukte, ferner die Ausführung der Versuche in andern Gasen — angewandt wurden bisher Luft, Wasserstoff, CO_2 — könnte vielleicht weitere wichtige Aufschlüsse geben.

PRAKTISCHER TEIL.

Methylierung von 2-Oxy-3-methylchinoxalin.

0,5 g 2-Oxy-3-methylchinoxalin wurden in 30 ccm Alkohol aufgeschlämmt und mit der achtfachen Menge Diazomethan behandelt. Allmählich trat Lösung ein, und Stickstoff entwich. Die gelbe Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Es krystallisierten 0,4 g = 74 % der Theorie weißer Nadeln aus vom Schmp. 84°. Sie lösten sich in heißem Wasser, Benzol, Benzin, Petroläther. Aus letzterem umkrystallisiert stieg der Schmelzpunkt auf 87°. Sie lösten sich auch in Methanol und kamen daraus auf Zusatz von Wasser schmierig wieder heraus, waren erst nach Tagen krystallin und hatten nun den Schmp. 62°.

0,0208 g Substanz: 0,92 ccm 0,1 n-S_2O_3''.
0,0210 g Substanz: 0,90 ccm 0,1 n-S_2O_3''.
0,02344 g Substanz: 3,245 ccm N_2, 21°, 754 mm.
$C_{10}H_{10}O\ N_2$ (174,09). Ber. 17,82 % OCH_3; 16,09 % N.
Gef. 2,29 % OCH_3; 15,95 % N.
2,21 % OCH_3.

Die Substanz löste sich nicht in NaOH. Die Methoxylgruppenbestimmung ließ den Schluß zu, daß die CH_3-Gruppe am Stickstoff steht.

Als Vergleichspräparat wurde N-Methyl-o-phenylendiaminchlorhydrat mit Brenztraubensäure in Gegenwart von Natriumacetat umgesetzt:

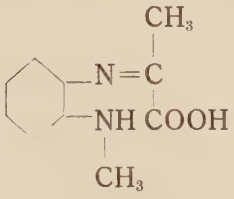
1,3-Dimethyl-2-oxo-1,2-dihydrochinoxalin.

Nach der Vorschrift von Kehrmann und Messinger[28]) wurde nicht die freie Base zur Umsetzung benutzt, sondern deren Chlorhydrat, das sehr viel beständiger gegen Luft und Licht ist, und sich aus Alkohol gut umkrystallisieren läßt. Zur Bindung der während der Reaktion frei werdenden Salzsäure setzte ich Natriumacetat in der berechneten Menge hinzu.

1. Ansatz: 1,9 g (1/100 Mol.) Substanz wurden mit 0,88 g (1/100 Mol.) Brenztraubensäure und 1,64 g (2/100 Mol.) Natriumacetat in absolutem Äthanol 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es fiel NaCl aus. Nach dem Filtrieren wurde mit Ag_2CO_3 geschüttelt, um Spuren von Cl' zu entfernen. Dann wurde die Lösung im Vakuum eingedampft, der zurückbleibende Sirup mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten krystallisierte das Reaktionsprodukt aus. Es löste sich schwer in Wasser und

reagierte schwach sauer. In Sodalösung war es leicht löslich, fiel beim Ansäuern mit Essigsäure oder Salzsäure nicht wieder aus. Es ließ sich aus Benzol umkrystallisieren und hatte den Schmp. 139°. Es war nicht identisch mit dem oben beschriebenen Präparat. Anscheinend war kein Ringschluß eingetreten, sondern die Carbonylgruppe hatte mit dem Amin unter Austritt von Wasser reagiert. Die Analyse bestätigte die Vermutung, daß es sich um folgende Verbindung handelte:

(6)



0,02575 g Substanz: 0,05900 g CO_2; 0,01397 g H_2O.
$C_{10}H_{12}O_2N_2$ (192).
Ber. 62,47 % C; 6,30 % H.
Gef. 62,49 % C; 6,07 % H.

Die endgültige Kondensation gelang erst, als die Reaktion in Gegenwart von Borax vorgenommen wurde.

2. Ansatz: 1,9 g Substanz wurden mit 0,88 g Brenztraubensäure und 3,8 g Borax in absolutem Äthanol 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Es fiel NaCl aus, das abfiltriert wurde. Die im Vakuum eingedampfte Lösung hinterließ weiße Krystalle, die, aus Petroläther umkrystallisiert, den Schmp. 87° hatten und identisch waren mit dem durch Methylierung von 2-Oxy-3-methylchinoxalin gewonnenen Präparat. Sie gaben keine Schmelzpunktsdepression.

Silbersalz des 2-Oxy-3-methylchinoxalins.

Eine alkoholische Lösung von 2-Oxy-3-methylchinoxalin wurde in der Wärme mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt. Beim Erkalten fiel ein voluminöser, gelber Niederschlag, der den Schmp. 230° hatte. Die Trocknung bei 100° ergab keine Gewichtsabnahme.

Silberbestimmung durch Veraschen:
0,1894 g Substanz: 0,0784 g Ag.
$C_9H_7ON_2Ag$ (267); Ber. 40,38 % Ag.
Gef. 41,39 % Ag.

Methylierung des Silbersalzes des 2-Oxy-3-methylchinoxalins.

1. Ansatz: 0,6674 g Silbersalz (1/400 Mol.) wurden mit 0,36 g Jodmethyl (1/400 Mol.) am Rückflußkühler 24 Stunden

mit kleiner Flamme erhitzt. Der Rückstand wurde abfiltriert und aus Essigester umkrystallisiert. Schmp. 245°. Er war unlöslich in kalter NaOH. Die Ausbeute war schlecht. Die Lösung, die im Vakuum eingedampft wurde, hinterließ einen geringen braunen Rückstand, der sich nicht reinigen ließ.

2. Ansatz: 1,5 g Silbersalz wurden mit Jodmethyl im Bombenrohr überschichtet und 24 Stunden auf 100° erhitzt. Der Ansatz verkohlte, aus dem Rückstand ließ sich nichts herausholen.

3. Ansatz: 1 g Silbersalz wurde mit Jodmethyl überschichtet und mit Benzol im Bombenrohr zwei Stunden auf 100° erhitzt. Es blieb ein gelber Rückstand, der sich in der Wärme in NaOH löste. Er schmolz bei 245°. Die Ausbeute war schlecht.

0,0168 g Substanz: 0,14 ccm 0,1 n S_2O_3''.
$C_{10}H_{10}ON_2$ (174,09): Ber. 17,82 % OCH_3.
Gef. 0,43 % OCH_3.

In welcher Beziehung dieses Präparat zu dem vom Schmp. 87° steht, konnte wegen Materialmangels nicht festgestellt werden

Methylierung von 2,3-Dioxychinoxalin.

1. Ansatz: 1 g 2,3-Dioxychinoxalin wurde in Methanol aufgeschlämmt und mit Diazomethan behandelt, so lange bis alles in Lösung gegangen war. Dann wurde der Versuch abgebrochen, es fiel bald ein geringer Niederschlag vom Schmp. 250° aus. Die gelbe Lösung wurde im Vakuum bei geringer Badtemperatur eingedampft. Sie hinterließ einen Rückstand, der wiederholt mit Wasser ausgekocht wurde. In der Wärme war er ölig, erstarrte aber beim Abkühlen und schmolz bei 116°.

2. Ansatz: 1 g Substanz wurde in Methanol aufgeschlämmt und mit Diazomethan behandelt. Es fiel wieder ein geringer Niederschlag aus, der bei 250° schmolz. Die Flüssigkeit wurde im Vakuum eingedampft, und der Rückstand geteilt. Ein Teil wurde mit Wasser ausgekocht. Aus der wässrigen Lösung krystallisierte eine Substanz vom Schmp. 116°.

0,02040 g Substanz: 0,15 ccm 0,1 n S_2O_3''.
0,02300 g Substanz: 0,05335 g CO_2; 0,01062 g H_2O.
0,01984 g Substanz: 2,527 ccm N_2, 18°, 769 mm.
$C_{10}H_{10}O_2N_2$ (190,09);
Ber. 32,64 % OCH_3; 63,13 % C; 5,30 % H; 14,74 % N.
Gef. 0,38 % OCH_3; 63,26 % C; 5,17 % H; 15,12 % N.

Der andere Teil wurde mit Toluol ausgekocht und aus der erkalteten Toluollösung eine Substanz vom Schmp. 250° erhalten, die mit dem anfänglich ausgefallenen geringen Niederschlag identisch war.

0,02575 g Substanz: 0,13 ccm 0,1 n S_2O_3''.
0,02802 g Substanz: 0,06650 g CO_2; 0,01271 g H_2O.
0,01832 g Substanz: 2,575 ccm N_2, 20°, 762 mm.
$C_{10}H_{10}O_2N_2$ (190,09);
Ber. 32,64 % OCH_3; 63,13 % C; 5,30 % H; 14,74 % N.
Gef. 2,61 % OCH_3; 64,73 % C; 5,08 % H; 16,42 % N.

Kondensation von Dimethyl-o-phenylendiamin mit Oxalsäurediäthylester.

1,4 g Dimethyl-o-phenylendiamin (1/100 Mol.) wurden mit 5 g Oxalsäurediäthylester (Überschuß) und 3,8 g Borax (1/100 Mol.) gekocht. Die Lösung färbte sich sofort dunkelrot. Nach 14 Tagen hatte sich ein harziges Produkt abgeschieden, aus dem sich durch Extraktion mit Benzol einige Nadeln vom Schmp. 244° isolieren ließen. Es waren aber zu wenig, um damit einen Mischschmelzpunkt mit dem eben beschriebenen Produkt zu machen.

Kondensation von N-Methyl-o-phenylendiaminchlorhydrat mit Dibrombrenztraubensäure.

1,9 g (1/100 Mol.) N-Methyl-o-phenylendiaminchlorhydrat wurden in 20 ccm absolutem Äthanol in der Wärme gelöst und mit 2,5 g (1/100 Mol.) Dibrombrenztraubensäure und mit 3,8 g (1/100 Mol.) Borax versetzt. Die nicht klare Lösung färbte sich allmählich dunkel. Am nächsten Tag wurde der aus filzigen Nadeln bestehende Niederschlag abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Er bestand aus grünlichen Nadeln vom Schmp. 178°, war schwer löslich in Wasser und Alkohol und gab mit $AgNO_3$ Bromreaktion. Beim Kochen mit HNO_3 spaltete er langsam Brom ab. Er war identisch mit folgender Verbindung:

Methylierung von 2-Oxy-3-dibrommethylchinoxalin.

4 g 2-Oxy-3-dibrommethylchinoxalin wurden in Chloroform aufgeschlämmt und mit Diazomethan methyliert. Die Lösung färbte sich rasch rot. Sie wurde im Vakuum bei 25° bis 30° Badtemperatur eingedampft. Der Rückstand bestand aus schmutzig-gelben Nädelchen, die bei 156° schmolzen. Sie ließen sich aus Äthanol umkrystallisieren und schmolzen danach bei 178°. Grünliche Nadeln, die sich schwer in Wasser, Alkohol und Benzin lösten.

0,00876 g Substanz: 0,01154 g CO_2; 0,00196 g H_2O.
0,02928 g Substanz: 2,199 ccm N_2, 19°, 758 mm.
0,0482 g Substanz: 0,0547 g AgBr.
$C_{10}H_8O\,N_2Br_2$ (331,91).
Ber. 36,15 % C; 2,43 % H; 8,44 % N; 48,15 % Br.
Gef. 35,93 % C; 2,50 % H; 8,75 % N; 48,29 % Br.

Phenylhydrazon des 1-Methyl-2-oxo-1,2-dihydrochinoxalin-3-aldehyds.

0,5 g des 1-Methyl-2-oxo-3-dibrommethyl-1,2-dihydrochinoxalins wurden mit 0,5 g Phenylhydrazin und 50 ccm 50proz. Alkohol 2 Stunden gekocht. Beim Abkühlen krystallisierten rote Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Tierkohle bei 198° schmolzen. Sie waren nicht identisch mit der Substanz von Ohle und Gross[24]), die orangegelb aussah und bei 141° schmolz. Ausbeute: 0,27 g = 64 % der Theorie.

0,02720 g Substanz: 0,06910 g CO_2; 0,01319 g H_2O.
0,02581 g Substanz: 0,06521 g CO_2; 0,01220 g H_2O.
0,02370 g Substanz: 4,199 ccm N_2, 20°, 752 mm.
0,02991 g Substanz: 0,35 ccm 0,1 n S_2O_3''.
$C_{16}H_{14}O\,N_4$ (278, 14).
Ber. 69,03 % C; 5,07 % H; 20,15 % N; 0,00 % OCH_3.
Gef. 69,28 % C; 5,43 % H; 20,42 % N; 0,61 % OCH_3.
68,91 % C; 5,29 % H.

Methylierung des Phenylhydrazons des 2-Oxychinoxalin-3-aldehyds.[23])

Das aus Alkohol umkrystallisierte Phenylhydrazon des 2-Oxychinoxalin-3-aldehyds wurde zur vollständigen Reinigung in Pyridin gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt. Es bildete nun schöne, rote Nadeln vom Schmp. 286°.

2,6 g (1/100 Mol.) dieses Präparates wurden in Pyridin gelöst und mit einem Überschuß an Diazomethan behandelt. Die Lösung blieb klar. Sie wurde im Vakuum eingedampft, wobei rote Nadeln zurückblieben. Diese hatten keinen scharfen Schmelzpunkt. Ein Teil schmolz bei 141°, der andere bei 185°. Die Substanz ließ sich aus absolutem Äthanol umkrystallisieren. Dabei hellte sich die Farbe auf, der Schmelzpunkt blieb unscharf.

0,01707 g Substanz: 1,91 ccm 0,1 n S_2O_3''.
$C_{16}H_{14}O\,N_4$ (278,14). Ber. 11,15 % OCH_3.
Gef. 5,79 % OCH_3.

Kondensation von N-Methyl-o-phenylendiaminchlorhydrat mit Glucosonsäuremethylester.

1. Ansatz: 1,9 g (1/100 Mol.) N-Methyl-o-phenylendiaminchlorhydrat wurden mit 2,1 g (1/100 Mol.) Glucosonsäuremethylester und 3,81 g (1/100 Mol.) Borax in 50 ccm absolutem Äthanol 3 Stunden gekocht. Dabei färbte sich die Lösung dunkelgrün und schied allmählich NaCl ab. Nach dem Eindampfen im Vakuum blieb ein grauweißer Rückstand, der sich in Äthanol, Methanol und Wasser löste. Er reduzierte Fehlingsche Lösung und schmolz unscharf bei 134°.

2. Ansatz: 1,9 g N-Methyl-o-phenylendiaminchlorhydrat wurden mit 2,1 g Glucosonsäuremethylester, 3,81 g Borax und 0,62 g (1/100 Mol.) Borsäure in 100 ccm absolutem Alkohol gekocht. Der Ansatz lieferte kein einheitliches Produkt. Die Ausbeute war noch schlechter als im 1. Ansatz.

3. Ansatz: 1,9 g N-Methyl-o-phenylendiaminchlorhydrat wurden mit 2,1 g Glucosonsäuremethylester und 2,72 g (2/100 Mol.) Natriumacetat in wässriger Lösung 2 Stunden gekocht. Die Lösung färbte sich in kurzer Zeit dunkelrot. Nach dem Eindampfen im Vakuum blieb eine schmutzig grüne Masse zurück. Diese wurde im Soxleth mit Benzol ausgekocht, wobei aber nichts gelöst wurde. Auch das Auskochen mit Essigester war erfolglos.

4. Ansatz: 1,95 g N-Methyl-o-phenylendiaminchlorhydrat wurden mit 2,08 g Glucosonsäuremethylester, 2,72 g Natriumacetat und 0,62 g Borsäure in 200 ccm absolutem Äthanol im Wasserstoffstrom gekocht. Der Versuch wurde im Zweihalsschliffkolben ausgeführt, durch dessen eine Öffnung der Wasserstoff zugeführt wurde, während die andere einen Rückflußkühler trug. Beim Kochen trat allmählich Lösung ein, doch bald fiel ein weißer Niederschlag aus. Nach 5 Stunden wurde das Kochen unterbrochen, und der Niederschlag nach dem Erkalten abfiltriert. Er erwies sich als NaCl in einer Menge von 0,7 g (theor. 1,17 g). Die klare Lösung, die sich im Gegensatz zu den vorhergehenden Ansätzen nur schwach gelb gefärbt hatte, wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand ließ sich aus Methanol umkrystallisieren. Er bestand aus langen, farblosen Nadeln, die bei 187° schmolzen. Die Substanz reduzierte Fehlingsche Lösung, löste sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Äthanol, schwerer in Methanol und ging auch mit NaOH in Lösung. Ausbeute: 0,9 g (30 % der Theorie).

Drehung in Pyridin: 53,07 mg Substanz. 2 ccm, α_D = —1,62 °.
c = 2,654. $[\alpha]_D^{17}$ = —61,1°.

0,03084 g Substanz: 0,06320 g CO_2; 0,01641 g H_2O.

0,02960 g Substanz: 0,40 ccm 0,1 n S_2O_3''.

$C_{13}H_{16}O_5N_2$ (280,14). Ber. 55,69 % C; 5,76 % H; 0,00 % OCH_3.
Gef. 55,89 % C; 5,95 % H; 0,69 % OCH_3.

Spaltung mit Phenylhydrazin.

0,3974 g 1-Methyl-2-oxo-3(d-arabo-tetroxybutyl)-1,2-dihydrochinoxalin wurden mit 0,46 g Phenylhydrazin in 20 ccm H_2O im Wasserstoffstrom gekocht. Nachdem alles in Lösung gegangen war, bildeten sich bei heftigem Aufkochen der Lösung spontan orangerote Krystalle. Diese wurden nach 24-stündigem Kochen abgesaugt und aus Äthanol umkrystallisiert. Unter dem Mikroskop waren Platten zu erkennen. Schmp. 198°. Der

Mischschmelzpunkt mit dem aus 1-Methyl-2-oxo-3-dibrommethyl-1,2-dihydrochinoxalin durch Einwirkung von Phenylhydrazin gewonnenen Produkt lag bei 198°. Beide Substanzen waren also identisch. Ausbeute: 0,2 g = 50 % der Theorie.

0,03198 g Substanz: 0,08119 g CO_2; 0,01522 g H_2O.
0,01507 g Substanz: 0,25 ccm 0,1 n S_2O_3''.
$C_{16}H_{14}O\,N_4$ (278,14).
Ber. 69,03 % C; 5,07 % H; 0,00 % OCH_3.
Gef. 69,24 % C; 5,32 % H; 0,86 % OCH_3.

Das bei der Reaktion frei werdende Ammoniak wurde in n/10 HCl aufgefangen und durch Titration mit n/10 NaOH bestimmt.

NH_3-Bestimmung: Ber. 0,02413 g NH_3
Gef. 0,01046 g NH_3 (6,15 ccm n/10 HCl = 43,3 %).

Die Mutterlaugen wurden allmählich trübe.

Spaltung von 3-(d-Arabo-tetroxybutyl)-2-oxychinoxalin mit 3 Mol. Phenylhydrazin.

Für den Versuch wurde eine Apparatur benutzt, die aus einem etwa 300 ccm fassenden Kolben mit seitlichem Ansatzrohr und einem angeschmolzenen Kugelkühler bestand. Durch das Ansatzstück wurde die Apparatur beschickt. Danach wurde Wasserstoff zur Verdrängung der Luft hindurchgeleitet. An den Kühler wurden als Vorlagen ein leerer Rundkolben und dahinter eine Saugflasche mit n/10 HCl angeschlossen.

Für einen Ansatz wurden 2,7 g (1/100 Mol.) 3(d-Arabotetroxybutyl)-2-oxychinoxalin in 125 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit 3,24 g (3/100 Mol.) Phenylhydrazin, das für alle Versuche frisch destilliert wurde, versetzt und, nachdem die Apparatur luftleer war, im Wasserstoffstrom gekocht. Die Temperatur wurde durch ein Ölbad von 120° zwischen 100° und 110° gehalten. Da die Lösung starken Siedeverzug hatte, sobald sich das Reaktionsprodukt anreicherte, mußten Siedesteinchen hinzugegeben werden. Beim langsamen Erwärmen der Lösung ging bei etwa 100° die Substanz allmählich in Lösung. Danach kochte die Flüssigkeit heftig auf, und es bildete sich sofort ein ziegelroter Niederschlag. In der Vorlage, die bei diesem ersten Versuch Wasser, später n/10 HCl enthielt, konnte mit Nesslerschem Reagens, mit rotem Lackmus und durch den Geruch, Ammoniak nachgewiesen werden. Nach drei Tagen, als nur noch sehr wenig Ammoniak überging, wurde der Versuch unterbrochen.

Im Kühler war ein farbloses Öl zu beobachten. Um zu prüfen, ob es sich um unverbrauchtes Phenylhydrazin oder um Anilin handelte, wurden 2mal 20 ccm Wasser zu dem Reaktionsgut gegeben, und das Öl im Wasserstoffstrom am absteigenden

Kühler abdestilliert. Das übergehende Öl reduzierte im Gegensatz zu Phenylhydrazin Fehlingsche Lösung nicht, färbte Chlorkalk violett und gab die Isonitrilreaktion. Es wurde mit Äther aus der wässrigen Lösung extrahiert, mit K_2CO_3 geschüttelt, dann der Äther verdampft. Der Rückstand wurde mit 1 g CS_2, 1 ccm Alkohol und etwas Schwefel gekocht.

Ber. für 1/100 Mol. Anilin: 0,93 g.
Gef. : 0,1220 g Anilin (0,3 g Sulfocarbanilid).

Das Phenylhydrazon wurde abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen. Die Essigsäure-Waschwässer enthielten kein Anilin. Schmp. 278°. Ausbeute: 2,56 g (97 % der Theorie).

Die Mutterlaugen wurden mit Äther durchgeschüttelt, um restliches Phenylhydrazin herauszuholen. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb ein verunreinigtes, rotes Öl zurück, das nach Phenylhydrazin roch.

Danach wurden die Mutterlaugen im Vakuum zur Trockne eingedampft. Es blieb ein brauner, geringer Rückstand, der nicht weiter identifiziert werden konnte.

Blindversuch:

3,24 g (3/100 Mol.) Phenylhydrazin wurden mit 125 ccm Wasser 24 Stunden gekocht. Es entwickelte sich gar kein Ammoniak.

2. Ansatz, quantitativ, im Wasserstoffstrom:
Phenylhydrazon: Der rote Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Schmp. 173°, Ausbeute: 1,4 g (53 % der Theorie). Die schlechte Ausbeute ist dadurch zu erklären, daß der Versuch vorzeitig abgebrochen wurde. Daher mußte auch auf eine NH_3-Bestimmung verzichtet werden. Das Phenylhydrazon wurde beim Übergießen mit konz. H_2SO_4 tief blau, beim Verdünnen mit H_2O dunkelrot. Beim Kochen mit Alkali hellte es sich auf und wurde flockig. Es hatte jetzt den Schmp. 240°. Beim Absaugen und Auswaschen mit Wasser färbte sich der Niederschlag auf der Nutsche wieder rot und ging in das Ausgangsmaterial über. Wurde erst mit Alkali gekocht, dann mit HCl angesäuert, so färbte sich die Lösung dunkelviolett, der Niederschlag braun. Bei der Schmelzpunktsbestimmung sublimierte der violette Bestandteil, und eine rote Substanz blieb zurück, die wie das Ausgangsmaterial bei 278° bis 279° schmolz. Beim Kochen mit Alkali, Versetzen mit Essigsäure und dann mit HCl blieb die Substanz unverändert. Schmp. 279°.

3. Ansatz: quantitativ im Wasserstoffstrom.

2,66 g Substanz wurden mit 3,24 g Phenylhydrazin und 125 ccm Wasser 25 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht.

NH_3-Bestimmung:
Ber. für 1/100 Mol. NH_3: 100 ccm n/10 HCl.
Gef. : 80,9 ccm n/10 HCl. = 80,9 % NH_3.

Anilin als Sulfocarbanilid: Der Kühler der Apparatur wurde mit H_2O ausgespült und die Mutterlaugen mehrmals kräftig mit Äther ausgeschüttelt, der Äther mit K_2CO_3 behandelt, mit Na_2SO_4 getrocknet und verdampft. Das zurückbleibende rotbraune Öl wurde mit Phenylsenföl 2 Stunden gekocht.

Ber. für 1/100 Mol. Anilin: 0,93 g.
Gef. : 0,06151 g Anilin = 6,6 % (0,1508 g Sulfocarbanilid).

Phenylhydrazon: Ausbeute: 2,62 g = 100 % der Theorie. Schmp. 278°.

Die Mutterlaugen reduzierten noch Fehlingsche Lösung, wurden aber nicht weiter verarbeitet, da nach dieser Methode das Anilin nicht quantitativ herauszubekommen war und weitere Bestimmungen störte.

4. Ansatz: quantitativ im Wasserstoffstrom:

2,66 g Substanz wurden mit 3,24 g Phenylhydrazin in 125 ccm H_2O im Wasserstoffstrom 15 Stunden gekocht.

Phenylhydrazon: ziegelrot, Schmp. 278°, Ausbeute: 2,5614 g = 100 %.

NH_3-Bestimmung: Das Ammoniak wurde nicht quantitativ gewonnen, da die Apparatur nicht genügend mit Wasserstoff nachgespült worden war.

Ber. für 1/100 Mol. NH_3: 100 ccm n/10 HCl.
Gef. : 56,4 ccm n/10 HCl = 56,4 % NH_3.

Anilin als Sulfocarbanilid: Die Mutterlaugen wurden ausgeäthert, der Äther getrocknet und verdampft, der Rückstand mit Phenylsenföl 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit fast vollständig. Der Krystallbrei wurde abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet.

Ber. für 1/100 Mol. Anilin: 0,93 g.
Gef. : 0,6237 g = 67 % Anilin (1,5292 g Sulfocarbanilid).

5. Ansatz: quantitativ im Wasserstoffstrom.

2,66 g Substanz wurden mit 3,24 g Phenylhydrazin in 125 ccm Wasser 40 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht.

NH_3-Bestimmung:
Ber. für 1/100 Mol. NH_3: 100 ccm n/10 HCl.
Gef. : 99,6 ccm n/10 HCl = 99,6 % NH_3.

Phenylhydrazon: Ziegelrot, Schmp. 278°, Ausbeute: 2,6334 g = 100 %.

Anilin als Sulfocarbanilid: Die Mutterlaugen wurden mit 1/100 Mol. KOH versetzt und ausgeäthert. Der Rückstand wurde aufgearbeitet wie oben.

Ber. für 1/100 Mol. Anilin: 0,93 g.
Gef. : 0,4050 g = 43,8 % Anilin (0,9928 g Sulfocarbanilid).

Da es gelungen war, Ammoniak und das Phenylhydrazon quantitativ zu bestimmen, mußte als nächstes eine Methode gefunden werden, die es gestattete, Anilin neben Phenylhydrazin quantitativ zu erfassen. Es wurde versucht, Phenylhydrazin zu reduzieren, um aus der Summe des schon vorhandenen und des entstehenden Anilins auf das Phenylhydrazin zurückzurechnen. Erstmalig ist die Reduktion von Phenylhydrazin von E. Fischer[43]) beschrieben worden. Er reduzierte die Base mit Zinkstaub und konz. HCl unter gelindem Erwärmen. Ob die Reaktion quantitativ Anilin und Ammoniak lieferte, war nicht angegeben.

Nach der Vorschrift von Fischer wurden 20 g salzsaures Phenylhydrazin in 200 ccm Wasser gelöst und in die auf dem Wasserbad erwärmte Flüssigkeit abwechselnd konz. HCl und Zinkstaub eingetragen, so daß stets eine lebhafte Wasserstoffentwicklung stattfand. Das Ende der Reaktion wurde mit Fehlingscher Lösung geprüft.

Ich übersättigte nun mit Alkali, destillierte das Ammoniak in n/10 HCl über und titrierte mit NaOH gegen Methylorange. Die Mutterlaugen wurden ausgeäthert, und das Anilin als Sulfocarbanilid bestimmt durch 2stündiges Kochen des Ätherrückstandes mit Phenylsenföl.

Einwaage	NH_3	Anilin
1. 0,4500 g	23,3 ccm n/10 HCl = 56 % NH_3	0,6301 g Sulfocarbanilid = 0,2570 g Anilin = 66,32 % Anilin.
2. 0,4014 g	30,52 ccm n/10 HCl = 82,11 % NH_3.	
3. 0,5375 g	31,5 ccm n/10 HCl = 63,29 % NH_3.	

Methode von Strache[44]) zur Bestimmung von Phenylhydrazin durch Messung des entwickelten Stickstoffs.

Eine Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin wurde mit Fehlingscher Lösung unter Erwärmen zerstört, der entwickelte Stickstoff zur Absorption des entstandenen Benzols durch ein Gemisch von konz. H_2SO_4 mit konz. HNO_3 in ein Azotometer getrieben. Das Durchspülen geschah mit CO_2. Die siedende

Fehlingsche Lösung war durch eine Paraffinschicht von dem CO_2 getrennt. Diese Methode hatte aber erhebliche Nachteile. Zunächst war die benötigte Apparatur viel zu groß, so daß es nie gelang, sie luftfrei zu bekommen. Eliminierte man diese Fehlerquelle durch einen Blindversuch mit einer bekannten Phenylhydrazinlösung, den man jeder Bestimmung vorausschickte, so blieb doch der Umstand, daß man bei einer siedenden Lösung Anfangs- und Endtemperatur der Reaktion nicht genau regulieren konnte, so daß das Gasvolumen erheblichen Schwankungen ausgesetzt war. Unsere Blindversuche ergaben stets viel zu hohe Stickstoffwerte.

Methode von Fuchs und Nissel[45]).

Diese Methode dient zur Analyse von Lösungen, die Phenylhydrazin, Ammoniak und Anilin enthalten. Danach wird in einem Teil der Lösung das Phenylhydrazin nach Strache volumetrisch bestimmt, ein anderer Teil alkalisch gemacht, mit Fehlingscher Lösung versetzt zur Zerstörung des Phenylhydrazins, und das Ammoniak und Anilin abdestilliert und in n/10 HCl aufgefangen, dann mit NaOH und Methylorange auf eine Vergleichsfärbung titriert. Nach der Titration wird mit Bromwasser das Anilin als Tribromanilin gefällt. Die Differenz des Titrations- und des Anilinwertes ergibt den Ammoniakgehalt.

Methode von Glaßmann und Rochwarger-Walbe[32]).

Die Autoren benutzten das Verfahren von Fuchs und Nissel, doch banden sie zuvor das Ammoniak durch Permutitlösung und wuschen das Anilin und Phenylhydrazin quantitativ aus.

Methode von Mac Lean[46]).

5 ccm einer Lösung von 3,5236 g Phenylhydrazin in 100 ccm 50proz. Essigsäure wurden mit H_2O auf 100 ccm aufgefüllt und blieben 30 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Zu 10 ccm dieser Lösung wurden 20 ccm Fehlingsche Lösung hinzugegeben und eine halbe bis viereinhalb Stunden stehen gelassen, dann filtriert, in Ferrisulfat gelöst und mit Permanganat titriert. Reihenversuche ergaben den empirischen Faktor:

1 ccm $KMnO_4$ = 0,00295 g Phenylhydrazin.

Unser Verfahren beruht auf einer Kombination der Methoden von Fuchs und Nissel einerseits und Mac Lean andrerseits. Das Gemisch einer wässrigen oder salzsauren Lösung von Anilin und Phenylhydrazin wurde mit Fehlingscher Lösung zusammengegeben, wodurch das Phenylhydrazin zerstört wurde. Das Anilin wurde unter schwachem Durchsaugen von Luft in n/10 HCl überdestilliert und als Tribromanilin bestimmt. Der ausge-

schiedene Niederschlag von Cu_2O wurde auf einem Glasfiltertiegel gesammelt, mit heißem H_2O gewaschen und in Ferrisulfat gelöst und mit Permanganat titriert (nach Mac Lean). Blindversuche ergaben gute Werte.

Versuche mit Phenylhydrazin ohne Anilin:

A. Bestimmungen in der Wärme:

1. Einwaage: 0,1875 g Phenylhydrazin.
   Gef. 0,1434 g Phenylhydrazin
   (48,6 ccm n/10 $KMnO_4$).
2. Einwaage: 0,1464 g Phenylhydrazin.
   Gef. 0,1522 g Phenylhydrazin
   (51,6 ccm n/10 $KMnO_4$).
3. Einwaage: 0,1749 g Phenylhydrazin.
   Gef. 0,1743 g Phenylhydrazin
   (59,1 ccm n/10 $KMnO_4$).

B. Bestimmungen in der Kälte:

1. Einwaage: 0,1875 g Phenylhydrazin.
   Gef. 0,1526 g Phenylhydrazin
   (51,7 ccm n/10 $KMnO_4$).
2. Einwaage: 0,1670 g Phenylhydrazin.
   Gef. 0,1637 g Phenylhydrazin
   (55,5 ccm n/10 $KMnO_4$).
3. Einwaage: 0,1080 g Phenylhydrazin.
   Gef. 0,1056 g Phenylhydrazin
   (35,8 ccm n/10 $KMnO_4$).
4. Einwaage: 0,1080 g Phenylhydrazin.
   Gef. 0,1052 g Phenylhydrazin
   (35,66 ccm n/10 $KMnO_4$).
5. Einwaage: 0,25 g Phenylhydrazin wurden in HCl aufgenommen und in 100 ccm H_2O gelöst. Von dieser Lösung wurden 75 ccm für die Bestimmung verwendet. Diese enthielten:
   0,1875 g Phenylhydrazin.
   Gef. 0,1987 g Phenylhydrazin
   (67,38 ccm n/10 $KMnO_4$).
6. Einwaage: 0,1875 g Phenylhydrazin.
   Gef. 0,1268 g Phenylhydrazin
   (43 ccm n/10 $KMnO_4$).
7. Einwaage: 0,1220 g Phenylhydrazin.
   Gef. 0,1224 g Phenylhydrazin
   (41,5 ccm n/10 $KMnO_4$).
8. Einwaage: 0,1720 g Phenylhydrazin.
   Gef. 0,1726 g Phenylhydrazin
   (58,5 ccm n/10 $KMnO_4$).

9. Einwaage: 0,0662 g Phenylhydrazin.
Gef. 0,0617 g Phenylhydrazin
(20,92 ccm n/10 $KMnO_4$).

C. Bestimmungen von Phenylhydrazin neben Anilin:

1. Einwaage: 0,2794 g Anilin + 0,1875 g Phenylhydrazin.
Gef. 0,1634 g Phenylhydrazin
(55,4 ccm n/10 $KMnO_4$), Anilin nicht bestimmt.

2. Einwaage: 0,0706 g Phenylhydrazin + 0,1998 g Anilin.
Gef. 0,0614 g Phenylhydrazin
(20,82 ccm n/10 $KMnO_4$) u.
0,0947 g Anilin (0,3357 g Tribromanilin).

3. Einwaage: 0,0708 g Phenylhydrazin + 0,1810 g Anilin.
Gef. 0,0693 g Phenylhydrazin
(23,5 ccm n/10 $KMnO_4$) u.
0,1712 g Anilin (0,6068 g Tribromanilin).

Nach dieser Methode wurden nun die Filtrate der Phenylhydrazon-Niederschläge auf Anilin und Phenylhydrazin quantitativ untersucht.

6. Ansatz: quantitativ im Wasserstoffstrom.

2,66 g Substanz wurden mit 3,24 g Phenylhydrazin und 125 ccm H_2O 48 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht. Ammoniak und das Phenylhydrazon wurden in der theoretischen Menge gefunden. Die Mutterlaugen wurden auf 250 ccm aufgefüllt. Davon wurden 50 ccm mit 1/100 Mol. H_2SO_4 im Vakuum eingedampft. Die Lösung färbte sich rot. Der Rückstand wurde beim Überschichten mit Alkali gelb. Die alkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdampft, der Rückstand auf Anilin und Phenylhydrazin aufgearbeitet. Dazu wurde er mit H_2O aufgenommen, mit Fehlingscher Lösung gekocht, und das Anilin gleichzeitig in n/10 HCl überdestilliert. Aus dieser Lösung wurde es als Tribromanilin gefällt, während das Cu_2O nach Bertrand in Ferrisulfat gelöst und mit n/10 $KMnO_4$ titriert wurde.

Bertrandsche Bestimmung:

Gef. für $^1/_5$ der Lösung : 1,52 ccm n/10 $KMnO_4$.
Gef. für die ganze Lösung: 7,60 ccm n/10 $KMnO_4$
= 0,02242 g Phenylhydrazin.

Wie sich später herausstellte, war aber gar kein Phenylhydrazin mehr vorhanden, sondern das Reduktionsvermögen mußte andern Reaktionsprodukten zugeschrieben werden. Theoretisch hätten 1,08 g (1/100 Mol.) Phenylhydrazin unverbraucht sein müssen.

Anilin als Tribromanilin:

Ber. für 1/100 Mol. Anilin: 0,93 g.
Gef. : 0,02409 g Anilin in $^1/_5$ der Lösung =
0,12045 g Anilin der ganzen Lösung,
(0,0854 g Tribromanilin).

7. Ansatz: quantitativ, im Wasserstoffstrom.

Einwaage: 2,66 g Substanz, 3,24 g Phenylhydrazin, 125 ccm H_2O.
NH_3-Bestimmung:
Ber. für 1/100 Mol. NH_3: 100 ccm n/10 HCl.
Gef. : 98,27 ccm n/10 HCl = 98,27 % NH_3.
Phenylhydrazon: Ziegelrot, Schmp. 278°, Ausbeute: 2,5880 g = 98,03 % der Theorie.

Bertrandsche Bestimmung:

1. Ber. für 1/100 Mol. Phenylhydrazin: 1,08 g.
Gef. für $^1/_5$ der Lösung : 101,91 ccm n/10 $KMnO_4$ = 0,30064 g = 1,5032 g Phenylhydrazin der ganzen Lösung = 1,5/100 Mol. (Vergl. volumetrische Bestimmungen).
2. Zu dieser Bestimmung wurde direkt das Filtrat verwendet, ohne daß vorher ausgeäthert wurde.
Ber. für 1/100 Mol. Phenylhydrazin: 1,08 g.
Gef. für $^1/_5$ der Lösung : 0,1475 g (50 ccm n/10 $KMnO_4$).
Gef. für die ganze Lösung : 0,7375 g Phenylhydrazin.

Anilin als Tribromanilin:

1. Ber. für 1/100 Mol. Anilin : 0,93 g.
Gef. für $^1/_5$ der Lösung : 0,06008 g (0,2130 g Tribromanilin).
Gef. für die ganze Lösung : 0,3004 g Anilin.
2. Nicht ausgeäthert, sondern direkt aus dem Filtrat bestimmt.
Ber. für 1/100 Mol. Anilin : 0,93 g.
Gef. für $^1/_5$ der Lösung : 0,06196 g (0,2248 g Tribromanilin).
Gef. für die ganze Lösung : 0,30980 g Anilin.

Die Mutterlaugen blieben vier Wochen stehen. Nach dieser Zeit hatten sich am Boden des Gefäßes 0,1578 g

eines braunen, flockigen Niederschlages abgesetzt. Dieser wurde in der Kälte mit HCl extrahiert, wobei die Lösung gelb wurde. Auf Zusatz von KOH oder NH_3 fiel kein Niederschlag aus. Wurde der Niederschlag mit Eisessig und Tierkohle gekocht, so ging er in Lösung und kam auf Zusatz von Wasser gelb, amorph wieder heraus und schmolz bei 120°.

Mit dem Filtrat, das nun klar war, wurde eine

Bertrandsche Bestimmung ausgeführt:

Ber. für 1/100 Mol. Phenylhydrazin: 1,08 g.
Gef. für $^1/_5$ der Lösung : 0,06102 g (84,8 ccm n/10 $KMnO_4$).
Gef. für die ganze Lösung : 0,3051 g Phenylhydrazin.

Anilin als Tribromanilin:

Ber. für 1/100 Mol. Anilin : 0,93 g.
Gef. für $^1/_5$ der Lösung : 0,03826 g (0,1388 g Tribromanilin).
Gef. für die ganze Lösung : 0,1913 g Anilin.

8. Ansatz: quantitativ im Wassterstoffstrom.

Einwaage: 2,66 g Substanz, 3,24 g Phenylhydrazin, 125 ccm H_2O.

NH_3-Bestimmung:

Ber. für 1/100 Mol. NH_3: 100 ccm n/10 HCl.
Gef. : 101,78 ccm n/10 HCl = 101,78 % NH_3.

Phenylhydrazon: Dunkelbraun gefärbt, da der Kippsche Apparat versagte.
Ber. 2,64 g Phenylhydrazon.
Gef. 3,7048 g Phenylhydrazon.
Der Ansatz wurde nicht aufgearbeitet.

9. Ansatz: quantitativ im Wassterstoffstrom.

Einwaage: 2,66 g Substanz, 3,24 g Phenylhydrazin, 125 ccm H_2O.

NH_3-Bestimmung:

Ber. für 1/100 Mol. NH_3: 100 ccm n/10 HCl.
Gef. : 100,7 ccm n/10 HCl = 100,7 % NH_3.

Phenylhydrazon: Ziegelrot, Schmp. 279°, Ausbeute: 2,6430 g = 100 % der Theorie.

Bertrandsche Bestimmung: direkt aus dem Filtrat.

1. Ber. für 1/100 Mol. Phenylhydrazin: 1,08 g.
   Gef. für $^1/_{10}$ der Lösung : 0,16107 g (54,6 ccm n/10 $KMnO_4$).
   Gef. für die ganze Lösung : 1,6107 g = 1,5/100 Mol. Phenylhydrazin
2. Gef. für $^1/_{10}$ der Lösung : 0,14838 g (50,3 ccm n/10 $KMnO_4$).
   Gef. für die ganze Lösung : 1,4838 g = 1,5/100 Mol. Phenylhydrazin

Anilin als Tribromanilin:

1. Ber. für 1/100 Mol. Anilin	:	0,93 g.
Gef. für $^1/_{10}$ der Lösung	:	0,05839 g (0,2070 g Tribromanilin)
Gef. für die ganze Lösung	:	0,5838 g (~ 0,5/100 Mol. Anilin = 62,77 %)
2. Gef. für $^1/_{10}$ der Lösung	:	0,05901 g (0,2096 g Tribromanilin)
Gef. für die ganze Lösung	:	0,5901 g (~ 0,5/100 Mol. Anilin).
3. Gef. für $^1/_5$ der Lösung	:	0,11554 g (0,4096 g Tribromanilin)
Gef. für die ganze Lösung	:	0,5777 g Anilin (~ 0,5/100 Mol.).

10. Ansatz: quantitativ im Wassterstoffstrom.
Einwaage: 2,66 g Substanz, 3,24 g Phenylhydrazin, 125 ccm H_2O.
NH_3-Bestimmung:
Ber. für 1/100 Mol. NH_3: 100 ccm n/10 HCl.
Gef. : 99,56 ccm n/10 HCl = 99,56 % NH_3.
Phenylhydrazon: Ziegelrot, Schmp. 278°, Ausbeute: 2,639 g = 100 % der Theorie.
Bertrandsche Bestimmung:

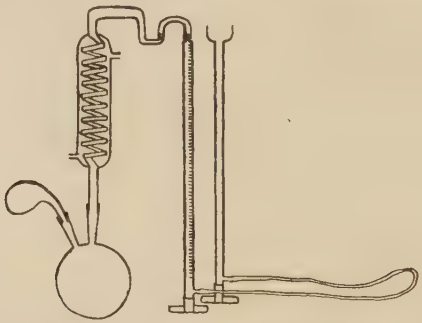
Ber. für 1/100 Mol. Phenylhydrazin:		1,08 g.
Gef. für $^1/_5$ der Lösung	:	0,29588 g (101,3 ccm n/10 $KMnO_4$).
Gef. für die ganze Lösung	:	1,4794 g = 1,5/100 Mol. Phenylhydrazin.

Anilin als Tribromanilin:

Ber. für 1/100 Mol. Anilin	:	0,93 g.
Gef. für $^1/_5$ der Lösung	:	0,1058 g (0,3751 g Tribromanilin).
Gef. für die ganze Lösung	:	0,5290 g = 0,5/100 Mol. Anilin.

11. Ansatz: mit 2 Mol. Phenylhydrazin im Wassterstoffstrom.
Einwaage: 2,66 g Substanz, 2,16 g Phenylhydrazin, 125 ccm H_2O.
Der Ansatz wurde 48 Stunden gekocht, dann 1/100 Mol. Alkali zugegeben, später nach weiterem Kochen noch mal 1/100 Mol. Alkali.
NH_3-Bestimmung:
Ber. für 1/100 Mol. NH_3: 100 ccm n/10 HCl.
Gef. : 69,1 ccm n/10 HCl = 69,1 % NH_3.
Phenylhydrazon: Ziegelrot, Schmp. 178°, Ausbeute: 2,2848 g = 86,52 % der Theorie.
Der Ansatz wurde nicht aufgearbeitet.

Aus den Ansätzen 7, 9 und 10 waren anscheinend 1,5/100 Mol. Phenylhydrazin bestimmt worden, die sich durch ihr Reduktionsvermögen zu erkennen gaben. Um nun eine Kontrolle zu haben, ob dieses Reduktionsvermögen wirklich auf das Phenylhydrazin zurückzuführen war, sollte nach Strache der daraus entwickelte Stickstoff volumetrisch bestimmt werden. Nur benutzte ich eine einfachere Apparatur und führte die Versuche in der Kälte aus. Die Apparatur bestand aus einem Zweihalsschliffkolben von 500 ccm Fassungsvermögen, auf dessen einen Schliff eine Retorte mit 50 ccm Rauminhalt, auf dessen andern Schliff ein Energiekühler aufgesetzt werden konnten. Der Kühler lief in eine U-förmig gebogene Kapillare aus, die bequem durch einen Vakuumschlauch mit einer Meßbürette verbunden werden konnte. Kühler, sowie Meßbürette wurden mit einem Thermometer versehen.



Bei den Versuchen wurde auf übereinstimmende Anfangs- und Endtemperatur geachtet. Der Schliffkolben wurde mit 100 ccm Fehlingscher Lösung beschickt, und die Retorte mit einer abgemessenen Menge Phenylhydrazinlösung gefüllt. Nachdem sich der Druck in der Apparatur ausgeglichen hatte, wurde durch Drehung der Retorte die Phenylhydrazinlösung zu der Fehlingschen Lösung gegeben, und nach ein paar Stunden die entwickelte Stickstoffmenge abgelesen. Die Tension des Benzoldampfes wurde nach folgender Tabelle[47]) in Rechnung gesetzt:

Temperatur C°	Benzol + H_2O (mm)
15°	72,7
16°	76,8
17°	80,9
18°	85,2
19°	89,3
20°	93,7
21°	98,8
22°	103,9
23°	109,1
24°	114,3
25°	119,7

A) Bestimmungen in der Wärme:

1. Stickstoffbestimmung: 2,7300 g Phenylhydrazin wurden auf 100 ccm mit H_2O aufgefüllt. Von dieser Lösung kamen 10 ccm zur Anwendung. Diese enthielten 0,2730 g Phenylhydrazin. Sperrflüssigkeit: Wasser. Anfangstemperatur des Bades 125°. Die Bürette (100 ccm) reichte nicht aus.

2. Stickstoffbestimmung:
Einwaage: 5 ccm der Lösung = 0,1365 g Phenylhydrazin.
Gef. : 55 ccm N_2, 20°, 755 mm; zu viel Stickstoff.

Bertrandsche Bestimmung:
Ber. 0,1365 g Phenylhydrazin.
Gef. 0,1064 g Phenylhydrazin. (36,07 ccm n/10 $KMnO_4$).

B) Bestimmungen in der Kälte:

1. Stickstoffbestimmung:
Einwaage: 0,6152 g Phenylhydrazin mit verdünnter HCl aufgenommen und mit H_2O auf 100 ccm aufgefüllt. 20 ccm dieser Lösung enthielten 0,1230 g Phenylhydrazin.
Nach einer Stunde hatten sich 10,6 ccm N_2 entwickelt,
„ zwei Stunden „ „ 14,0 ccm N_2 „
„ drei „ „ „ 18,0 ccm N_2 „
„ vier „ „ „ 22,8 ccm N_2 „
„ ca. 20 „ „ „ 31,8 ccm N_2 „
Endablesung: 31,8 ccm, 21°, 759 mm (korr. 657,5 mm).
Ber. 0,1230 g Phenylhydrazin.
Gef. 0,1230 g Phenylhydrazin.

Bertrandsche Bestimmung:
Ber. 0,1230 g Phenylhydrazin.
Gef. 0,1224 g Phenylhydrazin, (41,5 ccm n/10 $KMnO_4$).

2. Stickstoffbestimmung:
Einwaage: 5 ccm der Lösung = 0,1365 g Phenylhydrazin.
Nach 3 Stunden hatten sich 22,4 ccm N_2 entwickelt,
„ 4 „ „ „ 32,6 ccm N_2 „
„ 5 „ „ „ 34,8 ccm N_2 „
„ 6 „ „ „ 36,1 ccm N_2 „
„ 7 „ „ „ 36,6 ccm N_2 „
„ ca. 23 „ „ „ 35,1 ccm N_2 „
(Temperaturschwankung).
Endablesung: 35,1 ccm N_2, 21°, 756 mm (korr. 654,5 mm).
Ber. 0,1365 g Phenylhydrazin.
Gef. 0,1353 g Phenylhydrazin.

Bertrandsche Bestimmung:
Ber. 0,1365 g Phenylhydrazin.
Gef. 0,1316 g Phenylhydrazin, (44,6 ccm n/10 $KMnO_4$).

3. Stickstoffbestimmung:
Ber. 0,1230 g Phenylhydrazin.
Gef. 0,1233 g Phenylhydrazin, (32,2 ccm N_2, 22°, 759 mm, korr. 652,3 mm).

Bertrandsche Bestimmung:
Ber. 0,1230 g Phenylhydrazin.
Gef. 0,1215 g Phenylhydrazin, (41,2 ccm n/10 $KMnO_4$).

Nach dieser Methode wurden die Filtrate der Phenylhydrazin-Ansätze aufgearbeitet:

1. Stickstoffbestimmung: 25 ccm des Filtrates entwickelten gar kein Gas. Die Sperrflüssigkeit stieg sogar bei gleichbleibender Temperatur zurück, ein Zeichen, daß Sauerstoff verbraucht wurde.
2. Stickstoffbestimmung: Der 5. Teil des Filtrates, 100 ccm, wurde mit verdünnter H_2SO_4 auf 50 ccm eingedampft und davon wurden 25 ccm zur Bestimmung angesetzt. Es entwickelte sich kein Gas, die Sperrflüssigkeit stieg zurück.
Bertrandsche Bestimmung:
Ber. 0,108 g Phenylhydrazin.
Gef. 0,1682 g Phenylhydrazin, (5,7 ccm n/10 $KMnO_4$).

Es konnte sich aber nicht um Phenylhydrazin handeln, da kein Stickstoff entwickelt wurde.

Vorstehende Methode war ausgearbeitet worden unter folgendem Gesichtspunkt: Sie sollte das durch das Bertrandsche Verfahren bestimmte Reduktionsvermögen kontrollieren bzw. entscheiden, ob dieses Reduktionsvermögen etwa vorhandenem Phenylhydrazin entstammte oder nicht. Zur Entscheidung dieser Frage hat die Methode ausgereicht. Nicht geeignet ist sie dagegen als exakte Methode zur Stickstoffbestimmung aus Phenylhydrazin. Zwar geben die oben angeführten Blindversuche fast theoretische Werte, enthalten aber sämtlich eine zu hohe Benzolkorrektur. Nimmt man an, daß die Reaktion im Sinne der Gleichung:

$$NH_2NHC_6H_5 + O \rightarrow C_6H_6 + N_2 + H_2O$$

verläuft, (wahrscheinlich bildet sich aber neben C_6H_6 noch Phenol), d. h., daß maximal 1 Mol. Benzol entsteht, so wäre in den angeführten Blindversuchen mit der Entwicklung von rund 1 Millimol. Benzol = 22,4 ccm Benzoldampf zu rechnen.

Ein Blindversuch, ausgeführt mit 100 ccm Fehlingscher Lösung, 20 ccm H_2O und 1 Millimol. Benzol (getrocknet, thiophenfrei) = 0,068 ccm ergab bei 1,2 ccm Anfangsvolumen und 18° Anfangstemperatur 20 ccm Benzoldampf. Nach zwei Stunden waren nur noch 15,4 ccm Benzoldampf vorhanden, nach 16 Stunden, in denen die Temperatur auf 21° gestiegen

war, nur noch 4,2 ccm, also praktisch kein Benzol mehr. Daraus ergibt sich, daß zunächst alles Benzol verdampft, der Sättigungsdruck infolge der Größe der Apparatur nicht erreicht werden kann, dann allmählich Lösung des Benzols in Wasser (130 ccm bis 150 ccm H_2O als Sperrflüssigkeit) eintritt. Das bedeutet, daß in den angeführten Versuchen keine Benzolkorrektur einzusetzen ist. Rechnet man nur mit der Korrektur für die Tension des Wasserdampfes, so ergeben sich etwas zu hohe Werte. Für Versuch B) 1 ist zu setzen: 0,1382 g Phenylhydrazin anstelle von 0,1236 g Phenylhydrazin (ein Mehrbetrag von 12 %).

Das Verschwinden des Benzols ist aber nicht allein auf seine Löslichkeit in Wasser zurückzuführen, da Versuche, die von vornherein in Benzolatmosphäre ausgeführt wurden und eine mit Benzoldampf gesättigte Sperrflüssigkeit enthielten, ebenfalls eine Abnahme des anfänglich entwickelten Gasvolumens aufwiesen.

100 ccm Fehlingscher Lösung wurden mit 2 ccm Benzol überschichtet und im Stickstoffstrom erhitzt zur Sättigung der Apparatur mit Benzoldampf. Dann wurde die Retorte mit 20 ccm Phenylhydrazinlösung (= 0,1480 g), gefüllt mit Stickstoff, aufgesetzt, und die Apparatur auf die Anfangstemperatur, 19°, abgekühlt.

Anfangsvolumen: 4,5 ccm.
Volumen 4 Stunden nach Zugabe d. Phenylhydrazins: 36,2 ccm.
„ 15 „ „ „ „ „ : 23,3 ccm.
Temperatur nach 15 Stunden : $17^1/_2°$.
Gesamtvolumen der Apparatur : ~680 ccm.
Flüssigkeitsvolumen : ~120 ccm.

Diese Daten ergeben einen Phenylhydrazinwert, der viel zu niedrig liegt, nämlich 0,9872 g = 66,7 %.

Vielleicht ist der Befund bedingt durch eine fortwährende Abgabe von Benzol an Kautschuk (Verbindungsstück zwischen Kühler und Meßbürette) in Form eines Lösungsvorganges und weiterer Verdampfung des Benzols in die Atmosphäre.

Aufarbeitung der Filtrate der Phenylhydrazin-Ansätze:

1. Versuch, Glycerin nachzuweisen:
   Das Filtrat eines Ansatzes wurde im Vakuum eingedampft, wobei ein brauner Rückstand übrigblieb, der mehrmals mit Äther extrahiert wurde. Der Äther wurde abgedampft, hatte aber nichts gelöst.
2. Benzoylierung: Das Filtrat eines Ansatzes wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Pyridin aufgenommen. Er ging nicht in Lösung. Danach wurde mit 6 g Benzoylchlorid

versetzt und drei Tage stehen gelassen. Es fiel sofort Pyridinhydrochlorid aus unter Braunfärbung der Lösung. Diese wurde eingedampft, der Rückstand mit H_2O und Äther durchgeschüttelt. Braune, klebrige Massen blieben ungelöst, ein Teil wurde von Äther aufgenommen. Der Rückstand aus dem Äther wurde in Methanol gelöst und in H_2O eingegossen. Dabei schied sich ein Sirup ab, der nicht identifiziert werden konnte.

3. Benzoylierung: 200 ccm des Filtrats wurden im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Pyridin aufgenommen und mit 3 g Benzoylchlorid versetzt. Die Lösung färbte sich dunkelrot, Pyridinhydrochlorid fiel aus. Nach zwei Tagen wurde die Lösung in H_2O eingegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Dieser wurde mit verdünnter H_2SO_4 gewaschen, wobei harzige Produkte ausfielen. Danach wurde mit Na_2CO_3 gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdampfen blieb ein rotes, dünnflüssiges Öl zurück, das nicht krystallisierte. Es löste sich leicht in Methanol, beim Verdunsten blieben milchig-weiße Öltröpfchen zurück. Nach zwei Tagen waren aus der alkoholischen Lösung lange, durch Sirup verunreinigte Nadeln krystallisiert. In Petroläther löste sich ein Teil, der andere blieb als rotes Öl zurück. Der Petroläther wurde mit verdünntem Alkali gewaschen. Danach krystallisierten aus ihm sternförmig angeordnete, weiße Nadeln, die bei 40° schmolzen. Sie wurden mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert, der Schmelzpunkt änderte sich jedoch nicht. Da es sich weder um Glycerinmono-, -Di-, noch Tribenzoat handelte, wurde mit der gleichen Menge Pyridin und Benzoylchlorid nachbenzoyliert. Die Aufarbeitung geschah nach eintägigem Stehen wie oben. Es krystallisierten unverändert die weißen Nadeln vom Schmp. 40°. Sie waren löslich in Äther, Methanol, Äthanol, Benzol, Benzin, Aceton, Ligroin, Essigester, Pyridin, Toluol, Chloroform. Petroläther löste in der Wärme. Aus der Verbrennung und der Benzoylgruppenbestimmung nach der Methode von Ohle und Schlie[48]) ergab sich das überraschende Resultat, daß es sich um Benzoesäureanhydrid handelte. Daraus ging hervor, daß kein Glycerin vorhanden gewesen sein konnte.

4. Acetylierung: Die Hälfte eines Filtrats wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Acetanhydrid 1½ Stunden gekocht. Die Lösung färbte sich braunrot. Das überschüssige Acetanhydrid wurde abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und im Hochvakuum destilliert, wobei nichts überging. Unter gewöhnlichem Druck ging gegen 270° ein braunes Öl über, leider in so geringer Ausbeute, daß eine Prüfung auf Acetin nicht möglich war.

5. Das Filtrat wurde sauer eingedampft, färbte sich dabei rot. Es fielen braune Flocken aus, die nicht identifiziert werden konnten.

6. Filtrate, die längere Zeit verschlossen oder offen an der Luft gestanden hatten, trübten sich und schieden auf dem Boden des Gefäßes braune Flocken ab, die allmählich durchkrystallisierten. Sie waren leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther. In Petroläther lösten sie sich schwer. Sie schmolzen bei 102°—105°. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig und Fällen mit H_2O, schmolzen sie bei 120°. Es handelte sich um ein Derivat des Methylglyoxals, dessen O-Atome durch einen Anilin- und einen Phenylhydrazinrest ersetzt waren.
   4,110 mg Substanz: 0,6688 ccm N_2, 25°, 723 mm.
   0,02283 g Substanz: 0,06362 g CO_2; 0,01360 g H_2O.
   $C_{15}H_{15}N_3$ (237,14).
   Ber. 75,90 % C; 6,38 % H; 17,72 % N.
   Gef. 75,82 % C; 6,66 % H; 17,73 % N.

7. Durch 100 ccm eines frischen, klaren Filtrates wurde mehrere Stunden Luft hindurchgesaugt. Dadurch sollte die Abscheidung der Flocken beschleunigt werden. Der Versuch schlug aber fehl, da sich nur eine geringe Menge eines braunen Niederschlages an den Gefäßwänden absetzte.

8. Ein Filtrat, aus dem die braunen Flocken entfernt waren, wurde auf dem Wasserbad mit Essigsäure eine Stunde erhitzt. Es trübte sich und wurde dunkel. Am nächsten Morgen hatten sich einige wenige Nadeln am Boden des Gefäßes abgesetzt, verunreinigt von einem braunen Sirup. Die Krystalle, aus Alkohol gereinigt, schmolzen bei 145°. Es konnte aus Mangel an Material nicht festgestellt werden, welcher Art die Substanz war. Die Mutterlaugen wurden, mit Tierkohle geklärt, gelb. Nach dem Eindampfen blieb ein rotbraunes Öl, das nicht krystallisierte.

Spaltung von 3(d-Arabo-tetroxybutyl)-2-oxychinoxalin mit drei Mol. Hydrazinhydrat.

Die folgenden Ansätze wurden genau so durchgeführt, wie die mit drei Mol. Phenylhydrazin.

1. Ansatz: Einwaage: 2,66 g Substanz, 1,5 g Hydrazinhydrat (3/100 Mol.), 125 ccm H_2O wurden im Wasserstoffstrom gekocht. Bei Siedebeginn trat Lösung ein. Es bildete sich erst nach längerem Kochen ein Niederschlag. Er war anfänglich hellgrün, schwamm auf der Oberfläche und sank dann ab. Beim Abfiltrieren nach 40 Stunden war er oberflächlich blauviolett. Die

Lösung war rotbraun und hellte sich beim Stehen auf. Sie reduzierte stark.
NH_3-Bestimmung:
Ber. für 2/100 Mol. NH_3: 200 ccm n/10 HCl.
Gef. : 157,8 ccm n/10 HCl ~ 1,5/100 Mol. NH_3.
Hydrazon: Blauviolett (unrein).
Ber. 1,88 g.
Gef. 1,52 g = 80,85 % der Theorie.

2. Ansatz: Einwaage: 2,66 Substanz, 1,5 g Hydrazinhydrat, 125 ccm H_2O.
NH_3-Bestimmung:
Ber. für 2/100 Mol. NH_3: 200 ccm n/10 HCl.
Gef. : 205 ccm n/10 HCl = 2/100 Mol. NH_3.
Hydrazon: Blauviolett, Ausbeute: 1,4688 g = 78,13 % der Theorie. Zur Reinigung wurde es in KOH gelöst und mit verdünnter Essigsäure wieder ausgefällt. Es war jetzt gelbgrün, Ausbeute: 1,2298 g.

3. Ansatz: Einwaage: 2,66 g Substanz, 1,5 g Hydrazinhydrat, 125 ccm H_2O.
NH_3-Bestimmung:
Ber. für 2/100 Mol. NH_3: 200 ccm n/10 HCl.
Gef. : 213 ccm n/10 HCl.
Hydrazon: Blauviolett, Ausbeute: 1,5702 g = 83,52 % der Theorie. Es wurde zur Reinigung mit 1,3 ccm 7 n NaOH versetzt und vom nicht gelösten blauschwarzen Farbstoff abfiltriert. Die Lösung wurde tropfenweise mit Essigsäure versetzt, worauf das Hydrazon gelb ausfiel. Schmp. 195°, unscharf. Es war schwer löslich in H_2O, Toluol, Benzol. In Methanol und Äthanol löste es sich etwas unter Grünfärbung des Alkohols. In Aceton, Benzin, Ligroin war es gar nicht löslich, in Pyridin leicht, färbte sich aber blaugrün. Am besten eignete sich Nitrobenzol zum Umkrystallisieren. Mit dem Ausfällen durch Essigsäure aus der alkalischen Lösung mußte man vorsichtig sein, da es sich aus einer Lösung, die zuviel Alkali enthielt, nicht mehr fällen ließ. Aus Nitrobenzol wurde ein gelbes Hydrazon gewonnen, das bei 220° schmolz. Unter dem Mikroskop zeigten sich schöne Nadeln. Das Präparat reduzierte Fehlingsche Lösung nicht, sondern gab ein braunschwarzes Cu-Komplexsalz. Auch $AgNO_3$ lieferte ein Komplexsalz. Es bildete mit Zn-, Mg- und Al-Verbindungen Salze, die aber nicht charakteristisch waren. Mit Benzaldehyd, sowie mit Brenztraubensäure entstanden gelbe Verbindungen. Das reinste Produkt wurde analysiert.

0,01416 g Substanz: 3,78 ccm N_2, 21°, 754,6 mm.
0,02038 g Substanz: 5,189 ccm N_2, 19°, 759 mm.
0,01956 g Substanz: 0,03944 g CO_2; 0,00784 g H_2O.
0,01933 g Substanz: 0,04080 g CO_2; 0,00892 g H_2O.

0,02707 g Substanz: 0,05756 g CO_2; 0,01192 g H_2O.
0,02648 g Substanz: 0,05583 g CO_2; 0,01218 g H_2O.
4,602 mg Substanz: 9,600 mg CO_2; 1,780 mg H_2O.
$C_9H_8ON_4$ (188,09).
Ber. 57,42 % C; 4,29 % H; 29,79 % N.
Gef. 55,00 % C; 4,48 % H; 30,75 % N.
57,57 % C; 5,16 % H; 29,73 % N.
57,93 % C; 4,92 % H;
57,58 % C; 5,15 % H;
56,89 % C; 4,33 % H.

Vergleichspräparat: Umsetzung von Dibrombrenztraubensäure mit o-Phenylendiamin und Kondensation mit Hydrazinhydrat.

Dibrombrenztraubensäure und o-Phenylendiamin wurden in wässriger Lösung stehen gelassen. Es fielen dunkelgelbe Nadeln aus, die ohne vorherige Reinigung mit 1 Mol. Hydrazinhydrat in wässriger Lösung umgesetzt wurden. Die Reaktion ließ sich auch in alkoholischer Lösung durchführen. Der Niederschlag war gelbgrün. Schmp. 214°. Mischschmp. mit dem Hydrazon vom Schmp. 212° (unrein) war 214°. Es wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert und schmolz nun bei 219°. Der Mischschmelzpunkt mit dem reinen Hydrazon vom Schmp. 220° lag bei 219°. Damit war die Konstitution des Hydrazons bewiesen.

Acetylierung des Hydrazons.

Das Hydrazon wurde mit einem Überschuß an Acetanhydrid gekocht. Es ging in Lösung, und sofort fiel ein gelbes Reaktionsprodukt aus. Dieses löste sich in heißem H_2O und Alkohol nicht restlos. Das Unlösliche wurde abfiltriert, Schmp. 247°. Aus dem Filtrat krystallisierten erst nach längerem Stehen lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 265°.

0,01756 g Substanz: 3,54 ccm N_2, 20°, 762 mm.
$C_{11}H_{10}O_2N_4$ (230,11).
Ber. 24,35 % N.
Gef. 23,55 % N.

4. Ansatz: Einwaage: 2,66 g Substanz, 1,5 g Hydrazinhydrat, 125 ccm H_2O.
NH_3-Bestimmung:
Ber. für 2/100 Mol. NH_3: 200 ccm n/10 HCl.
Gef. : 206,9 ccm n/10 HCl.
Hydrazon: Blauviolett, Ausbeute: 1,5820 g = 84,15 % der Theorie.

5. Ansatz: Einwaage: 2,66 g Substanz, 1,5 g Hydrazinhydrat, 125 ccm H_2O.
NH_3-Bestimmung:
Ber. für 2/100 Mol. NH_3: 200 ccm n/10 HCl.
Gef. : 229 ccm n/10 HCl.
Hydrazon: Blauviolett, Ausbeute: 1,3904 g = 73,96 % der Theorie.

6. Ansatz: Einwaage: 2,66 g Substanz, 1,5 g Hydrazinhydrat, 125 ccm H_2O.
NH_3-Bestimmung:
Ber. für 2/100 Mol. NH_3: 200 ccm n/10 HCl.
Gef. : 217,5 ccm n/10 HCl.
Hydrazon: Blauviolett, Ausbeute: 1,5916 g = 84,66 % der Theorie.

7. Ansatz: Einwaage: 2,66 g Substanz, 1,5 g Hydrazinhydrat, 125 ccm H_2O.
NH_3-Bestimmung:
Ber. für 2/100 Mol. NH_3: 200 ccm n/10 HCl.
Gef. : 212,6 ccm n/10 HCl.
Hydrazon: Blauviolett, Ausbeute: 1,5500 g = 82,45 % der Theorie.

Aufarbeitung der Filtrate der Hydrazinhydrat-Ansätze.

Die Filtrate blieben auch bei längerem Stehen vollkommen klar.

1. Das Filtrat wurde unter gewöhnlichem Druck eingedampft. Dabei konnte in der Vorlage Hydrazin nachgewiesen werden.
2. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft. Es blieb ein brauner, sirupöser Rückstand, der mit Alkohol aufgenommen und im Hochvakuum destilliert wurde. Bei 0,4 mm und 280° krystallisierten im Säbel einige Nädelchen. Sie reichten aber nicht aus für eine Bestimmung. Der Rückstand war verkohlt.
3. Die Hälfte des Filtrats wurde mit p-Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Lösung versetzt. Es fielen 0,2138 g (theor. 1,71 g) eines roten Niederschlages aus. Es waren Nadeln, die, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, bei 260°—269° unter Zersetzung schmolzen. Beim Erwärmen mit wässrig-alkoholischer NaOH wurden sie violett.

   0,01577 g Substanz: 0,03070 g CO_2; 0,00631 g H_2O.
   0,01413 g Substanz: 3,00 ccm N_2, 24°, 758 mm.
   $C_{15}H_{14}O_4N_6$ (342,16).
   Ber. 52,60 % C; 4,12 % H; 24,56 % N.
   Gef. 53,09 % C; 4,48 % H; 24,34 % N.

Vergleichspräparat nach Dakin[33]).

3,01 g p-Nitrophenylhydrazin wurden in 50 ccm verdünnter H_2SO_4 in der Wärme gelöst, Verunreinigungen abfiltriert, und die Lösung mit 0,64 g asymmetrischem Dichloraceton, das frisch destilliert war, versetzt und 10 Minuten erwärmt. Es fiel sofort ein dunkelroter Niederschlag vom Schmp. 230° aus. Die Mutterlaugen lieferten nach längerem Stehen noch mehr des Hydrazons. Der Niederschlag wurde aus siedendem Pyridin durch Fällung mit der gleichen Menge Alkohol umkrystallisiert, war aus roten Nadeln zusammengesetzt und schmolz bei 271°. Er wurde nochmals aus Nitrobenzol umkrystallisiert und schmolz nun bei 295° unter Zersetzung. Beim Erwärmen mit wässrig-alkoholischer NaOH wurde er dunkelblau, dann violett.

Ansatz ohne Phenylhydrazin.

0,4433 g Substanz (1/600 Mol.) wurden mit 125 ccm H_2O 12 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht, wobei sich die Lösung schwach gelb färbte. Nach dem Abkühlen wurden 0,54 g Phenylhydrazin (3/600 Mol.) hinzugegeben. Es bildete sich kein Niederschlag, ein Zeichen, daß die Substanz durch das Kochen nicht verändert worden war. Erst als die Lösung nun wieder zum Sieden erhitzt wurde, fiel rotes Phenylhydrazon aus. Ausbeute: 0,4286 g = 97,41 % der Theorie.

Das Filtrat mit 5 ccm Essigsäure erwärmt, wurde braun. Beim Erkalten setzte sich ein dunkler, uneinheitlicher Niederschlag ab.

Herrn Professor Dr. H. Ohle danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und das rege Interesse, das er ihr jederzeit entgegengebracht hat.

Literaturverzeichnis.

1. Neuberg und Kobel: Bio. Z. 207, 232, (1929).
2. Neuberg: Die Gärungsvorgänge und der Zuckerumsatz in der Zelle. Jena 1913.
   Neuberg, Hirsch und Reinfurth: Bio. Z. 105, 307, (1920).
   Neuberg: B 55, 3624, (1922).
3. Meyerhof: Bio. Z. 178, 462, (1926). Ergebnisse der Enzymforschung 4, 208, (1935).
4. Embden: Klin. Wo. 213, (1933).
5. Nilsson: Ark. f. Kemi, Mineral. o. Geol. 10, (A) Nr. 7 (1930). Bio. Z. 258, 158, (1933).
6. Harden und Young: Bio. Z. 32, 173—188, (1911).
7. Neuberg: Bio. Z. 191, 450, (1927). Bio. Z. 88, 432, (1918).
8. Harden und Robison: Proc. chem. Soc. 30, 16, (1914).
   Robison: Biochem. J. 16, 809, (1922).
9. Euler und Myrbäck: A 464, 56, (1928).
10. Ohle: Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse. München 1931.
11. Wohl und List: B 30, 3101, (1897).
    Wohl und Neuberg: B 33, 3095, (1900).
    Zemplén: B 59, 1254, (1926).
    Zemplén und Kiss: B 60, 165, (1927).
12. Ruff: B 32, 550, 2273, 3672, (1899). B 34, 1362, (1901).
13. Weermann: Rec. 37, 16, (1918).
14. Fischler: H 157, 1, (1926). H 165, 53, (1927). H 177, 264, (1928). Bio. Z. 208, 191, (1929).
15. Micheel und Horn: A 515, 1, (1935).
16. Ohle und Neuscheller: B 62, 1651, (1929).
17. Ohle, Cousticos und Garcia: B 64, 2810, (1932).
    Ohle und Erlbach: B 62, 2758, (1929).
18. Ohle und Vogl: Unveröffentlicht.
19. Ohle und Berend: B 60, 1159, (1927).
20. Name vergl. Ohle und Cousticos: B 63, 2912, (1930).
21. Ohle und Senger: B 69, 160, (1936).
22. Ohle und Garcia: B 64, 1759, 2804, (1931).
23. Ohle: B 67, 155, (1934).
24. Ohle und Gross: B 68, 2262, (1935).
    Gross: Dissertation, Berlin 1936.
25. Hinsberg: A 237, 327, (1887). A 292, 245, 249, (1896).
26. Staudinger und Kupfer: B 45, 505, (1912).
27. Fischer und Busch: B 24, 2682, (1891).
28. Kehrmann und Messinger: B 25, 1627, (1892).
29. Meyer und Seeliger: B 29, 2641, (1896).
30. Fischer und Fusenegger: B 34, 936, (1901).
31. Fromherz und Hartmann: B 69, 2427, (1936).
32. Glassmann und Rochwarger-Walbe: B 61, 1444, 1508, (1928).
33. Dakin: Biochem. J. 11, 92, (1917).
34. Criegee: Ang. Chem. 8, 153, (1937).
35. Walther: J. f. Ch. 161, 442, (1896).
36. Neubauer-Huppert: Analyse des Harns, S. 332, (1910).
37. Kenner und Knight: B 69, 341, (1936).

38. Langenbeck: B 61, 942, (1928). B 60, 930, (1927).
39. Langenbeck, Weschky und Gödde: B 70, 672, (1937).
40. Ohle und Blell: A 492, 1, (1931).
Blell: Dissertation, Berlin 1932.
41. Diels, Meyer und Onnen: A 519, 157, (1935). A 525, 94, (1937).
42. Kuhn und Wagner-Jauregg: B 67, 361, (1934).
Kuhn und Bär: B 67, 899, (1934).
43. E. Fischer: A 239, 248.
44. Strache: M 12, 524, (1891).
45. Fuchs und Nissel: B 60, 213, (1927).
46. Mac Lean: Biochem. J. 7, 611, (1913).
47. Houben-Weyl: Meth. 1, 192.
48. Ohle und Schlie: Noch unveröffentlicht.

Lebenslauf.

Ich, Annelise Wolter, wurde am 2. Juni 1911, als Tochter des heutigen Reichsbankrats Dr. Johannes Wolter und seiner Ehefrau Grete, geb. Harder, in Straßburg i. E. geboren. Seit 1914 lebte ich in Pommern und erhielt dort Privatunterricht, der sich nach meiner Rückkehr nach Straßburg, von 1919 bis 1921 fortsetzte. Von 1921 bis 1929 besuchte ich die Schule in Rastatt in Baden und zwar ein halbes Jahr die Höhere Töchterschule, dann die Oberrealschule, die ich Ostern 1929 mit dem Reifezeugnis verließ.

Im Wintersemester 1929 begann ich an der Berliner Universität das Studium der Chemie und Physik. Im Juli 1932 legte ich an der Tierärztlichen Hochschule das 1. Verbandsexamen und im Juni 1934 am 1. Chemischen Institut das 2. Verbandsexamen ab. Im Juni 1934 begann ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Ohle mit meiner Doktorarbeit, die ich, nachdem ich Anfang November 1935 das Thema wechselte, im Juni 1937 beendete.

Ich besuchte die Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten: Baumgarten, Bergmann, Bodenstein, Breysig, Byk, Eitel, Feigl, Hahn, Hess, Hofmann, Leuchs, Marckwald, v. Mises, Nernst, Ohle, Polanyi, Ramdohr, Schlenk, Schmidt, Schroeter, Spranger, Traube, Wehnelt, Wolf.